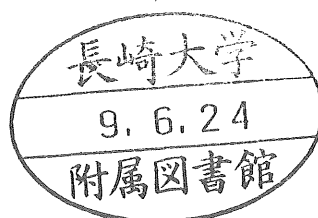


学位論文

電極上の有機超薄膜のミクロ環境および刺激による電子移動制御  
(Microenvironment of Organic Thin Films on Electrodes  
and Stimuli-Responsive Electron Transfer Reactions)

1997年3月

長崎大学大学院 海洋生産科学研究科  
海洋資源学専攻  
出口 米和



## 目次

### 1章 序論

1-1. 生体膜をモデルとした機能性電極	1
1-2. 有機超薄膜で電極上に形成されたマイクロ環境	3
1-3. 高機能性分子を用いた高度な機能電極応答システム	6
1-4. 問題提起と本論文の構成	10
1-5. 参考文献	12

### 2章 金電極上に形成された自己集合単分子膜 (SAM) ミクロ環境のレドックスプローブの酸化還元挙動による評価

2-1. 序	16
2-2. 実験	17
2-2-1. 試薬	17
2-2-2. 電気化学測定	19
2-3. 結果及び考察	20
2-3-1. SAM中でのTMBの安定性	20
2-3-2. レドックスプローブに与えるチオール末端官能基の影響	23
2-3-3. レドックスプローブに与えるプロトンドナー／アクセプターの影響	30
2-3-4. チオール単分子膜が作る電極上での疎水場の強さの評価	36
2-3-5. SAM中のTMBのレドックス反応の動力学	39
2-4. まとめ	50
2-5. 参考文献	52

### 3章 チオール単分子膜修飾電極を基礎とした、電極表面でのベクトル電子移

## 動のpH制御

3-1. 序	55
3-2. ベクトル電子移動の理論	56
3-3. 実験	59
3-3-1. 試薬	59
3-3-2. 測定溶液の調製	60
3-3-3. 紫外-可視吸収スペクトル測定	60
3-4-4. 電気化学測定	60
3-4. 結果及び考察	61
3-4-1. 電解質水溶液への4,4'-ビフェニルジオール (BP) の溶解性	56
3-4-2. BP、 $K_3[Fe(CN)_6]$ 、 $K_4[Fe(CN)_6]$ の式量電位の決定	61
3-4-3. 1-ドデカンチオール(DT) 膜修飾電極上での分子の透過特性	67
3-4-4. ベクトル電子に与える $K_3[Fe(CN)_6]$ 、 $K_4[Fe(CN)_6]$ の濃度の影響	73
3-4-5. ベクトル電子移動方向のpHによるスイッチング	76
3-5. まとめ	79
3-6. 参考文献	79

## 4章 ジアリールエテン分子と人工二分子膜脂質またはチオール単分子膜を素材とした、新規な光応答性機能分子修飾電極の作製と電気化学的評価

4-2. 実験	82
4-2-1. 試薬	82
4-2-2. 合成	84
4-2-3. 紫外-可視吸収スペクトル測定	89
4-2-4. 電気化学測定	89
4-2-5. DSC測定	90
4-3. 結果及び考察	90

4-3-1. ジアリールエテン分子の有機溶媒（アセトニトリル）中での光異性化挙動	90
4-3-2. ジアリールエテン分子の有機溶媒（アセトニトリル）中でのCV応答の光スイッチング	97
4-3-3. ジアリールエテン分子／ $2C_{18}N^+PSS^-$ フィルムの相転移挙動	105
4-3-4. ジアリールエテン分子／ $2C_{18}N^+PSS^-$ フィルム修飾BPG電極の電気化学応答の光スイッチング	109
4-3-5. ジアリールエテン分子／ $2C_{18}N^+PSS^-$ フィルム修飾電極の電気化学応答の温度制御	115
4-3-6. ジアリールエテン／ $2C_{18}N^+PSS^-$ キャストフィルムの紫外-可視吸収スペクトルの温度依存性	119
4-3-7. ジアリールエテン／OM修飾金電極の電気化学応答の光スイッチング	121
4-3-8. ジアリールエテン／OM修飾金電極上でのベクトル電子移動の光スイッチング	121
4-4. まとめ	128
4-5. 参考文献	129
5章 結論	
5-1. 総括	131
5-2. 今後の展望	136
謝辞	



## 1章 緒論

### 1-1. 生体膜をモデルとした機能性電極

生体は分子の識別、情報および電子・エネルギーの伝達と変換など様々な機能を持った組織の集まりであり、それぞれが目的に合った機能を発現することで我々の生命活動は維持されている。これらの生命活動の維持を可能としているのは、Singer-Nicolsonの流動モザイクモデル<sup>1)</sup> (図1-1) で説明されているような、自己組織化された高度な配向性を持つ細胞二分子膜という厚さ50~60 Åのミクロな反応場の存在である。生命活動を支える機能の一つとして電子伝達機能を挙げることができる。電子伝達機能の中樞を担っているのは、ミトコンドリア内膜 (二分子膜) の生体呼吸連鎖である。(図1-2)。ここでは、ジヒドロキシニコチンアミドアデノシン二リン酸 (NADH) からチトクロム酸化酵素への一連の整流 (一方向) 電子移動反応により酸素の水への還元が行われる。

これまで、電気化学の分野で生体の電子機能 (整流作用を持つ電子移動反応、人工光合成モデルなど) を人工的に創り出す試みが数多く行われてきた<sup>2)-6)</sup>。これは、電極上で生体の電子機能を模倣することにより、従来にない新しい分子機能電極の創製が可能となることと関係している。例えば、フラビンを含むL-B単分子膜から溶液中のチトクロムcへの一方通行な電子移動は上山と磯田により報告されており<sup>7)</sup>、光合成モデル電極構築の試みとして藤平<sup>8)</sup> や金子<sup>9)</sup> らの報告がなされている。このような、生体機能類似の電子伝達機能を持つ修飾電極の構築に対して、現在では単に生体内の電子伝達機能の模倣にとらわれず、目的とする機能に応じ電極表面を機能性の分子で修飾した、いわゆる機能性分子修飾電極を用いた新規な電極表面の設計・機能開発・電極のキャラクター化にも注目が集まっている。

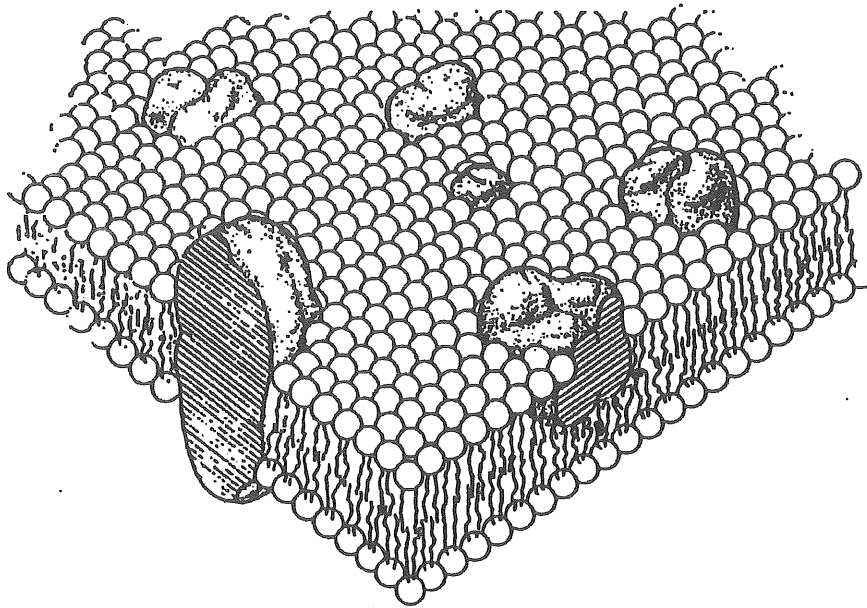


Figure 1-1. Fluid mosaic model <sup>1)</sup>.

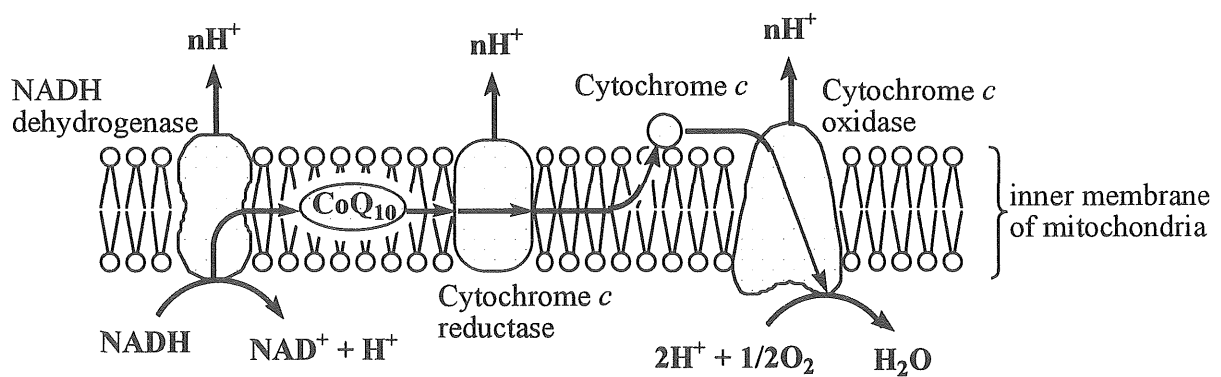


Figure 1-2. Electron transport system in a inner membrane of mitochondria.

## 1-2. 有機超薄膜で電極上に形成されたマイクロ環境

金属電極や半導体表面を様々な有機、無機の機能性分子を用いて化学修飾を行うことで、種々の機能を付与しようという研究が活発に行われている。電気化学の分野において、このような機能性電極の設計・開発は最も盛んに行われている研究の一つであり、センサデバイスなどに実用化されている例も多い。電極などの固体表面に機能性薄膜を形成する方法は数多く存在する。その中で、電極機能の長寿命化が容易であることより高分子を用いた修飾<sup>10) 11)</sup>がこれまで最も一般的な手法として用いられてきた。しかしながら、高分子には分子量分布が存在し、構造も均一ではないことから修飾層の構造や機能を分子レベルで制御することは困難である。電極表面に目的とする機能を付与し、高度な機能を発現させたり機能の制御を行うためには、電極表面の修飾層が分子レベルで制御できることが望ましい。したがって、修飾層の構造と機能の関係を分子レベルで議論し新たな機能設計を行うためには、機能性分子の配向/構造を制御し、分子を配列・固定することが必要であると考えられる。このような観点から、電極の修飾方法として、高配向な有機超薄膜である単分子膜や二分子膜を用いた電極修飾が行われている。電極表面修飾の手法の一つに気/液界面での単分子膜を基板にトランスファーするいわゆるLangmuir-Blodgett法 (L-B) 法があり、各方面で幅広く研究が行われている (図1-3および図1-4)。しかし、L-B法による修飾では機能分子と基板表面との結合力は比較的弱く、短時間のうちにL-B膜が基板表面からはがれ落ちて機能が失われる場合が多いため、安定な修飾膜の形成が困難である。

これに対して固体表面上に自発的に形成される化学結合を用いて、機能性分子を配列・固定化させる自己集合単分子膜 (SAM) (セルフアセンブリー法) によって、L-B膜の欠点を克服した安定な機能性表面創製を図ろうとする試みが近年多くみられるようになってきた (図1-5)。表面に水酸基を持つ基板をトリメトキシシリル ( $-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ) 基を持つ長鎖アルキル分子を含むトルエ

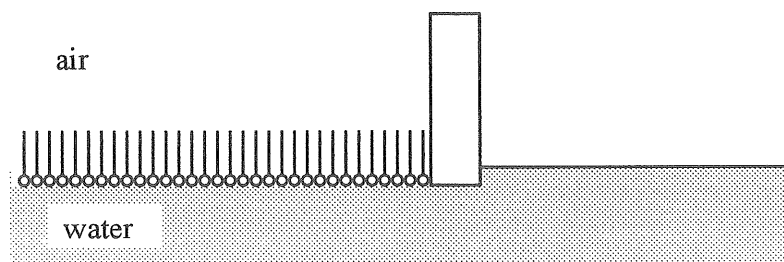


Figure 1-3. Monolayer at the air/water interface.

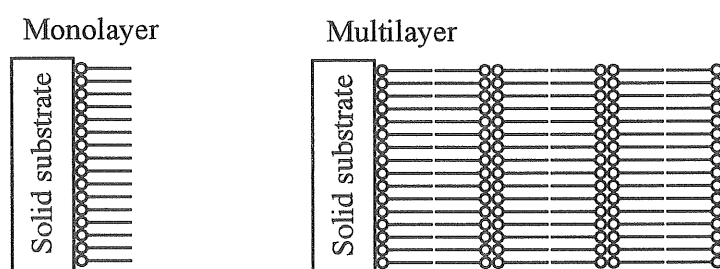


Figure 1-4. Langmuir-Blodgett film.

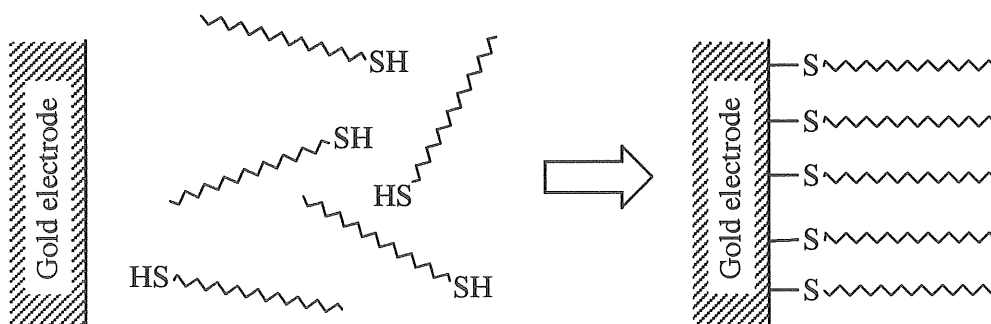


Figure 1-5. Self assembled monolayer

ン溶液に浸すと、化学反応によりシロキサン結合が形成されガラス基板表面に単分子膜層が形成される<sup>12)</sup>。Allaraら<sup>13)</sup>によって報告されたチオール吸着法も、金電極表面にメルカプチド結合を介した安定な単分子膜層を形成する（図1-5）。いずれの膜も配向性の高い安定性に優れた単分子膜層形成能のため、電極表面を修飾する単分子膜層形成方法として広く利用されている。たとえば、佐藤、魚崎らはチオール基の末端に機能性分子としてフェロセンを導入したチオール誘導体を用い、末端のフェロセン分子を介したバルク溶液種イオン（ $\text{Fe}^{2+/3+}$ ）への電子移動について検討した<sup>14)</sup>。國武らは金電極上をn-オクタデシルメルカプタンで修飾した。修飾したSAM層中に疎水性相互作用により電気化学活性な分子を取り込み、電気化学活性種を介したバルク溶液中に存在する $\beta$ -NADH分子への電子移動を報告している<sup>4)</sup>。このような膜内の電気化学活性種（メディエーター分子）を介した電子移動は、生体内電子移動モデルとしてとらえることができ、バイオセンサデバイス等への応用の可能性が期待されている。

これまでに有機超薄膜を用いた電極表面修飾方法と、機能性電極の一例について記述した。以上のような研究に対して、電極上の有機超薄膜層のキャラクターゼーションに対しても多くの報告がなされている。吸着単分子膜層の基本物性については、Whitoidesら<sup>15)</sup>によって精力的な研究が行われている。さらに、近年においては走査型トンネル顕微鏡（STM）や原子間力顕微鏡（AFM）などの技術の発達や装置の普及により、SAM形成過程の評価や形成されたSAMの状態の直接観察等も原子レベルで評価されている<sup>16) -21)</sup>。Ringsdorfらは走査型顕微鏡（STM）とコンピューターシミュレーションを組み合わせた検討を行っている<sup>22)</sup>。

有機超薄膜を用いた修飾電極の高次機能化を行うにあたり、電極修飾素材としての立場から、有機超薄膜である吸着単分子膜層の形成する超薄膜環境の疎水場の効果、水素イオン濃度環境などの物理化学的特性を充分理解することは

重要であると考えられる。リポソームやベシクル、気／液界面上に形成されたL-B膜等の薄膜の評価方法として蛍光プローブやESRプローブを用いたプローブ法による評価が広く一般的に行われている。しかしながら、金電極上に形成された有機超薄膜であるSAMの環境については、このようなプローブを用いて評価を行った報告例はない。

本研究では、有機超薄膜が作る疎水的環境に対する基礎的知見を得ることが、今後、電極の高次機能化を行うにあたり必要不可欠な課題であると考えた。また、このような電極上に形成された薄膜層を評価する手法の開発として、金電極上に種々のチオール化合物により形成されたSAM環境中に取り込まれたレドックスプローブの酸化還元挙動より、レドックスプローブを用いた評価方法の有用性に対する検討を行った（第2章）。

### 1-3. 高機能性分子を用いた高度な機能電極応答システム

分子は一つ一つでは何ら機能を持っていなくても、集合体を形成することで新たな機能を発現する。しかし、単なる分子の無配向、無秩序な集合体ではなく、組織構造・配向構造を持つてはじめて分子組織としての特別な機能を示す。例えば、*n*-ドデカンチオールのような長鎖アルカンチオールは、構造上特別な官能基を持っていないため分子一つ一つでは機能を発現しない。しかし、電極上に形成された高配向の自己集合単分子膜は、溶液中に存在する酸化還元種の電極電極反応を選択的に阻害する<sup>23, 24)</sup>。つまり、集合体形成により機能を発現したのである。電極の分子選択能を利用した電極機能について、速度論的な立場からの詳細な検討がなされている<sup>25)</sup>。有機超薄膜をベースとした電極機能化に関する研究は非常に数多くの報告がある。興味深い例として、Crooksらは<sup>26)</sup> 末端メチル基のSAMとヒドロキシル基のSAMの電極吸着時の組成比による、イオンゲート能のコントロールを、Whitesidesらは電極上のSAMを機械的に表面加工し、湿潤性のコントロールを行った<sup>27)</sup>。このような有機超薄

膜集合体での機能化は興味深い。さらに、単なる電極機能発現にとどまらず、電極機能を外部刺激（光、熱、pHなど）により積極的にコントロールする試みも行われている<sup>28) 29)</sup>。Rao<sup>30)</sup>や谷口<sup>31)</sup>らは電極に印加する電圧変化により、「Open-Close」する「電位依存性ゲートの開発」を行った。このように、有機薄膜だけではなく機能性の有機分子を用いて表面修飾電極を構築し、分子の機能を外部刺激によりコントロールできれば電極機能のさらなる高機能化が期待される。本研究では、電極機能の外部刺激コントロールを目的として、SAM修飾電極と機能性分子を組み合わせた系でベクトル電子移動（電子の整流化された方向制御）のスイッチングの検討を行った（第3章）。

フォトクロミズムとは、光的作用により単一の化学種が分子量を変えことなく、化学結合の組み換えにより、吸収スペクトルの異なる二つの異性体を可逆的に生成する現象を言う。フォトクロミズムを示す代表的な分子とその色変化とを表1-1に示す<sup>32)</sup>。

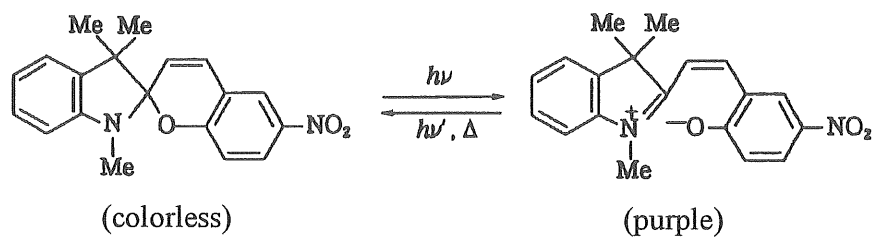
フォトクロミック反応を光記録に用いることは、1956年、Hirshberg<sup>33)</sup>により最初に提唱されその歴史は古いが、現在でも盛んに研究されている分野である。

フォトクロミック分子を用い、外的刺激として光を利用した光応答性の電極表面を構築できれば光メモリデバイスへの応用という観点から非常に興味深く、機能性電極のマルチモード化<sup>34) 35)</sup>も可能になると考えられる。これまで、フォトクロミック分子を機能性電極のための材料に用いた例として、アゾベンゼン誘導体を用いた単分子膜の光異性化挙動と電気化学挙動（電気化学応答の光スイッチング、アノード分極効果、光スイッチングメカニズム）について藤島らの興味ある報告<sup>36) - 39)</sup>がなされている。Willner<sup>40) 41)</sup>はスピロピラン誘導体修飾電極を用い、光駆動型の分子デバイスとしての応用の可能性を示した。

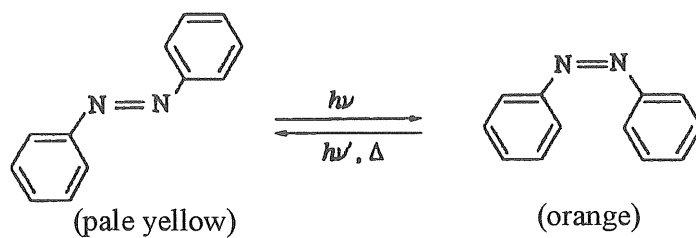
近年、新規なフォトクロミック分子としてヘキサフルオロシクロペンテン構造を持つジアリールエテン型分子が九大機能研の入江らのグループによって開

Table 1-1. Photochromic compounds.<sup>32)</sup>

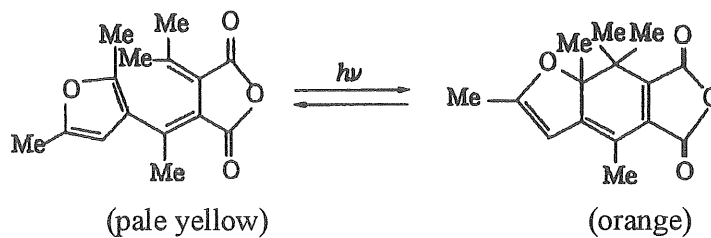
Spirobenzopyran



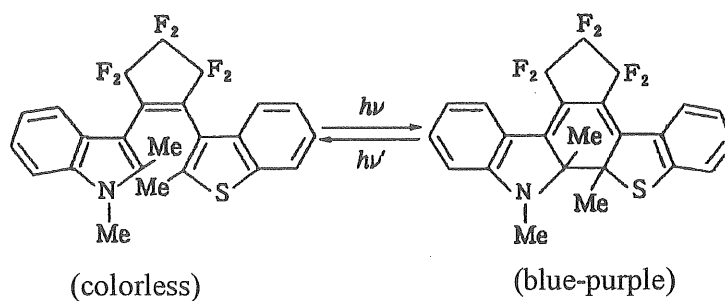
Azobenzene



Fruguide



Diarylethene





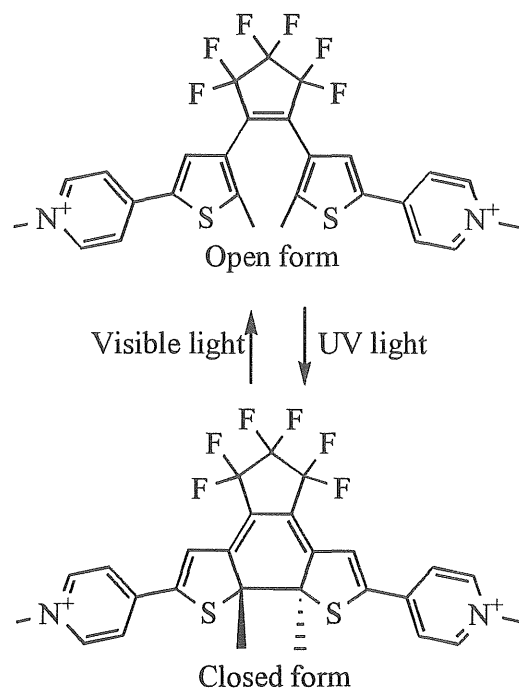


Figure 1-6. Photoisomerization of a diarylethene

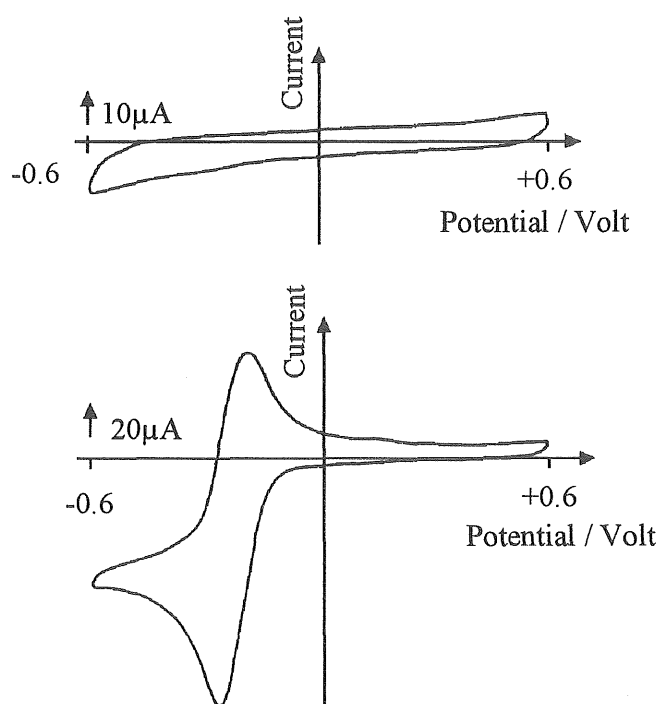


Figure 1-7. Switching of electrochemistry of a diarylethene compound  
Open form (Upper), Closed form (Bottom).

発された<sup>32)</sup> (表1-1) 。この分子はフォトクロミズム現象の繰り返し耐久性の飛躍的な向上 (室温、酸素存在下において $>10^4$ ) などにより、今後、光メモリ材料の分野にとどまらず様々な分野への応用や発展の可能性が期待できる分子として、現在、最も注目されている化合物の一つである。照射する光の波長により電気化学活性をコントロールできる分子として、末端に電気化学的に活性な部位を持つジアリールエテン化合物が報告されている<sup>42) 43)</sup>。電気化学活性のコントロールは図1-6に示したように光の「On-Off」に対して繰り返し観測される。このような光特性を持つジアリールエテンを用い、単分子膜あるいは二分子膜を素材とした有機薄膜により電極上に固定化できれば、光により電子移動をスイッチできるデバイスの作製が期待される。本研究では、電気化学活性部位を持つジアリールエテン分子を素材とした光応答電極系 (第4章) での高機能性電極の構築を試みた。

#### 1-4. 問題提起と本論文の構成

本論文では電極上に形成された有機超薄膜をベースとした、新規な機能性電極表面の設計・作製、および機能の発現メカニズムのキャラクタリゼーションを行うことを目的とした。以上に挙げた目的のために、以下の点についての検討を行った。

1. チオール分子により電極上に形成された自己集合単分子膜層 (SAM) に関して、形成された超薄膜の疎水的ミクロ環境を評価する方法として、これまで電気化学的手法、QCM法、走査型顕微鏡などを用いた直接的な評価が多く行われてきた。そこで、本論文では場を評価する新しい手法の開発を目的とし、pH依存型のレドックスプローブを用いた、プローブの酸化還元挙動からの間接的な手法によるSAM環境の評価を行った。
2. 電極上に形成されたSAMを素材とした機能性電極、機能性材料に関する研究は広く行われている。本論文では、レドックスプローブを用いて新たに得ら

れたSAMに関する知見をもとに、新規な機能性電極の開発に関する検討を行った。

3. これまで、電気化学の分野でも光応答性電極に関する研究が行われてきた。本論文では光応答性分子として、電気化学とは異なる分野で開発された光メモリ素子（ジアリールエテン分子）を用い、異なる研究分野間を融合させた従来にはない新規な光応答性分子修飾電極の設計、また、それにとまなう新規な機能の開発を目的とし、チオール単分子膜系、人工二分子膜脂質系での検討を行った。

本論文は全5章から構成され、以下に第1章（本章）を除いた各章の概略を示す。

自己集合単分子膜（SAM）を素材とした修飾電極の高次機能化を目指すにあたり、電極上でのSAMの作るミクロな環境（疎水性環境、水素イオン濃度環境など）を理解することは、SAM修飾電極の設計・機能開発を行う上で極めて重要な課題である。さらに、このような電極上の有機超薄膜層を評価する手法の開発も必要であると考えられる。

第2章では末端に各種官能基を持つチオール分子で電極上の修飾を行い、電極上のSAM中にレドックスプローブを取り込んだ修飾電極を用いてサイクリックボルタンメトリー法による検討を行った。バルクのpH変化、および掃引速度変化測定を行い、測定時のレドックスプローブの酸化還元挙動より、間接的にSAMの作り出すミクロな環境の特性について評価を行った。両測定で得られた結果をあわせてSAMの作るミクロな環境（疎水性環境、水素イオン濃度環境など）について議論した。また、電極上の有機超薄膜を評価する手法として、このようなプローブを用いた評価方法の有効性についても検討した。

チオール単分子膜を素材とした電極の機能化に関する研究は、電気化学の分野でも盛んに行われている。修飾電極の機能を外部刺激（温度、光、pHなど）によりコントロールできれば、SAM修飾電極を用いた機能性材料への応用が飛躍的に向上すると考えられる。

第3章ではドデシルメルカプタン修飾電極を素材とした、電極上でのベクトル電子移動の発現と、電子移動方向のpHによる方向スイッチングに関する検討を行った。

ジアリールエテン分子はこれまで、光メモリ素子として開発されてきた。この分子に電気化学活性な部位を導入することで、電気化学応答を光スによりスイッチングすることが可能である。

第4章では、新規な機能性電極の開発としてチオール単分子膜（SAM）または人工二分子膜形成脂質を素材とし、ジアリールエテン分子を用いて修飾電極を作製した。作製した電極の電気化学応答の光スイッチング、電極機能の光スイッチング、電気化学応答の温度制御などの検討を行った。

第5章では、本論文を総括し、本研究全般について考察する。

## 1-5. 参考文献

- 1) S. J. Singer, G. L. Nicolson, *Science*, 175, 720 (1973).
- 2) S. E. Creager, D. M. Collard, M. A. Fox, *Langmuir*, 6, 1617 (1990).
- 3) K. Uosaki, Y. Sato, H. Kita, *Electrochem. Acta.*, 36, 1799 (1991).
- 4) M. Kunitake, K. Akiyoshi, K. Kawatana, N. Nakashima, O. Manabe, *J. Electroanal. Chem.*, 292, 277 (1990).
- 5) M. Kunitake, K. Nasu, O. Manabe, N. Nakashima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 67, 375 (1994).

- 6)M. Kunitake, K. Nasu, Y. Narikiyo, O. Manabe, N. Nishikawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 68, 2497 (1995).
- 7)S. Ueyama, S. Isoda, *J. Electroanal. Chem.*, 310, 281 (1991).
- 8)M. Fujihira, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1989, 1772.
- 9)T. Matsuo, *J. Phys. Chem.*, 90, 2247 (1986).
- 10)N. Nakashima, S. Wake, T. Nishino, M. Kunitake, O. Manabe, *J. Electroanal. Chem.*, 333, 345 (1992).
- 11)例えば M. Shimomura, K. Utsugi, J. Horikoshi, K. Okuyama, O. Hatozaki, N. Oyama, *Langmuir*, 7, 760 (1990).
- 12)J. Sagiv, *J. Am. Chem. Soc.*, 102, 92 (1980).
- 13)R. G. Nuzzo, D. L. Allara, *J. Am. Chem. Soc.*, 105, 4481 (1983).
- 14)Y. Sato, H. Itoigawa, K. Uosaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 66, 1032 (1993).
- 15)例えば C. D. Bain, G. M. Whitesides, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 28, 506 (1989).
- 16)C. A. Alves, E. L. Smith, M. D. Porter, *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 1222 (1994).
- 17)S. J. Stranic, A. N. Parikh, D. L. Allara, P. S. Weiss, *J. Phys. Chem.*, 98, 7636 (1994).
- 18)G. E. Poirier, M. J. Tarlov, *Langmuir*, 10, 2853 (1994).
- 19)W. B. Caldwell, D. J. Campbell, K. Chen, B. R. Herr, C. A. Mirkin, A. Malic, M. K. Durbin, K. G. Hung, *J. Am. Chem. Soc.*, 117, 6071 (1995).
- 20)G. E. Poirier, E. D. Pylant, *Science*, 272, 1145 (1996).
- 21)R. Heiz, J. P. Rabe, *Langmuir*, 11, 506 (1995).
- 22)M. Sprik, E. Dalmarco, B. Michel, U. Rothlisberger, M. L. Klein, H. Wolf, H. Ringsdorf, *Langmuir*, 10, 4116 (1994).
- 23)本庄, 相樂, 國武, 中嶋第60回電気化学秋期大会予稿集, 1B29 (1993) .
- 24)本庄, 相樂, 中嶋, 第67回日本化学会春季大会予稿集, 1L517 (1994) .

- 25) K. Honjyoh, T. Sagara, N. Nakashima, *Polym. Prep. Jpn.*, **43**, 2297 (1994).
- 26) 例え O. Chailapakul, R. M. Crooks, *Langmuir*, **9**, 884 (1993).
- 27) N. L. Abbott, J. P. Folkers, G. M. Whitesides, *Science*, **257**, 1380 (1992).
- 28) N. Nakashima, T. Taguchi, "Interfacial Design and Chemical Sensing" ed. T. E. Mallouk, D. J. Harrison. ACS Symposium Series 561. p145, (1994).
- 29) N. Nakashima, K. Masuyama, Redox Mechanisms and Intrefacial Properties of Molecules with Biological Importance, F. Schnltz, I. Taniguchi, Eds, The Electrochemicalsociety, p280 (1993).
- 30) S. Bharathi, V. Yegnaraman, G. P. Rao, *Langmuir*, **9**, 1614 (1993).
- 31) I. Taniguchi, T. Shimoota, M. Tominaga, K. Nishiyama, *Microchemical Journal*, **49**, 340 (1994).
- 32) 入江正浩, 有機フォトニクス, 第一版, アグネ承風社, 日本, 1995. p.110-135.
- 33) Y. Hirshberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 2304 (1956).
- 34) T. Iyoda, T. Saika, K. Honda, T. Shimidzu, *Tetrahedron Lett.*, **30**, 5429 (1989).
- 35) T. Saika, T. Iyoda, K. Honda, T. Shimidzu, *J. Chem. Soc., Perkin Trans*, **2**, 1181 (1993).
- 36) Z. F. Liu, K. Hashimoto, A. Fujishima, *Nature*, **347**, 658 (1990).
- 37) Z. F. Liu, B. H. Loo, K. Hashimoto, A. Fujishima, *J. Electroanal. Chem.*, **297**, 133 (1991).
- 38) Z. F. Liu, K. Hashimoto, A. Fujishima, *J. Electroanal. Chem.*, **324**, 259 (1992).
- 39) H.-Z. Yu, Y.-Q. Wang, J.-Z. Chang, J.-W. Zhao, S.-M. Cai, H. Inokuchi, A. Fujishima, Z. F. Liu, *Langmuir*, **12**, 2843 (1996).
- 40) I. Willner, A. Doron, E. Katz, S. Levi, *Langmuir*, **12**, 946 (1996).
- 41) E. Katz, M. Lion-Dagan, I. Willner, *J. Electroanal. Chem.*, **25**, 382 (1995).

42)S. L. Gilat, S. H. Kawai, J-M. Lean, *J. Am. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1993, 1439.

43)S. H. Kawai, S. L. Gilat, J-M. Lean, *J. Am. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1994, 1011.

## 2章 金電極上に形成された自己集合単分子膜 (SAM) ミクロ環境のレドックスプローブの酸化還元挙動による評価

### 2-1. 序

アルキルメルカプタン化合物が金表面において硫黄原子と金原子との間の強い相互作用（メルカプチド結合の形成）により、自己集合的に金電極上に単分子膜層を形成することが1983年にAllaraらのグループによって始めて報告された<sup>1)</sup>。この方法はセルフアセンブリー法と呼ばれている。セルフアセンブリー法は操作の簡易さ、形成された単分子膜層の安定性、単分子膜層形成のよい再現性などのメリットを持っている。これらのメリットより、現在でも様々な分野（電気化学、表面化学、分析化学等）での金表面修飾方法の一つとして広く利用され、自己集合単分子膜層（以下SAM）を用いた研究が活発に行われている<sup>2)</sup>。金電極表面の高次機能化に関する研究もその一つである。チオール化合物を用いた機能性電極の設計・開発を行うにあたり、電極上に形成されたSAMが作る疎水的なミクロな環境を評価する手法を開発することは、単分子膜をベースとした様々な機能系のシステムの設計・開発に基礎的で重要な指針を与えると考えられ、重要な課題であると言える。

これまで、FT-IR測定、エリプソメトリー、接触角測定、表面元素分析測定、水晶振動子マイクロバランス法（QCM法）などを用いたSAMの評価が行われている<sup>3)・7)</sup>。さらに、近年においては走査型トンネル顕微鏡（STM）や原子間力顕微鏡（AFM）などの技術の発達や装置の普及により、SAM形成過程の評価や形成されたSAMの状態の直接観察等も行われるようになった<sup>8)・14)</sup>。

以上のような直接的な評価方法の他に、 $K_3[Fe(CN)_6]$ イオンやビオロゲン（またはその類縁体）のようなレドックスプローブを用いた間接的な評価も報告されている<sup>15)</sup>。川棚らはレドックスプローブに4,4'-Biphenyldiol（以下BPと省略する）分子を用い、チオール膜中に固定化した修飾電極を用いた検討を行い、



BP分子の酸化還元挙動がSAMの状態の影響を大きく受けることを明らかにした<sup>16)</sup>。しかしながら、レドックス分子として用いたBPは疎水性が弱く、電極上の単分子膜内への安定固定化に問題があった。本研究では、新たなレドックスプローブとして3,5,3',5'-Tetramethyl-4,4'-dihydroxybiphenyl（以下TMBと略称する）を設計・合成し、この欠点を克服することができることを見いだした<sup>17)</sup>。以下に詳細を述べる。

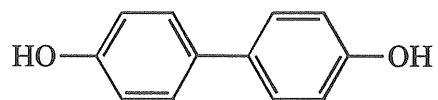
本章ではTMBを固定化した4種類のSAM（Dodecanethiol（以下DTと省略）、11-Mercapto-1-undecanol（以下MUと省略）、11-Mercapto-1-undecanoic Acid（以下MUAと省略）、Bis（11-Mercapto-undecanyl） phosphilic Acid（以下BMUPと省略））で表面修飾した電極を用い、単分子膜の形成する疎水場や末端官能基がTMB分子の酸化還元挙動に与える影響について検討を行った。TMBは厳密には電極からバルクへの溶解しがあるため、完全な固定系とは異なるが水溶液への溶解度が非常に小さいことから、固定系での反応であるとの仮定のもとで検討を行った。各種のSAMによる修飾電極を用い、これまでのレドックスプローブとしてBPを用いた修飾電極系では測定できなかった<sup>18)</sup> 掃引速度変化測定も行った。これら両面から得られた二つの実験結果を対比して電極上に形成されたSAM（特に水素イオン濃度、末端官能基の影響、疎水性の強さ）に関する評価を行った。

## 2-2. 実験

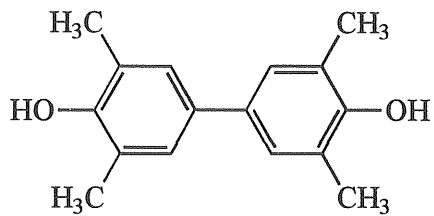
### 2-2-1. 試薬

用いた試薬、単分子膜形成化合物およびレドックスプローブは以下のようである。

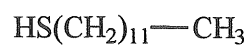
Acetic acid（キシダ化学、特級）、Monochloroacetic acid（和光純薬、特級）、2-(N-Morpholino)ethanesulfonic acid, monohydrate（以下：MES）（同仁化学、特級）、3-(N-Morpholino)propanesulfonic acid（以下：MOPS）（キシダ化



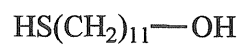
4,4'-Biphenyldiol



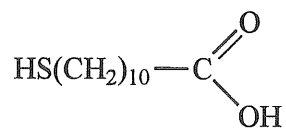
3,5,3',5'-Tetramethyl-4,4'-dihydroxybiphenyl ( TMB )



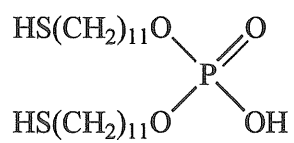
Dodecanethiol (DT)



11-Mercapto-1-undecanol (MU)



11-Mercapto-1-undecanoic Acid (MUA)



Bis (11-Mercaptoundecanyl)phosphilic Acid (BMUP)

学、特級)、2-Amino-2-hydroxymethyl-1,3-propanediol (以下: Tris) (キシダ化学、特級)、Propionic acid (和光純薬、特級)、 $\beta$ -Chloropropionic acid (和光純薬、特級)、di-Potassium hydrogen phosphate (キシダ化学、特級)、Potassium dihydrogen phosphate (キシダ化学、特級)、硫酸ナトリウム (キシダ化学、特級) 以上の試薬は市販品を精製なしにそのまま用いた。Dodecanethiol (以下: DT) (東京化成) は市販品を精製せずにそのまま用いた。11-Mercapto-1-undecanol (以下: MU)、11-Mercapto-1-undecanoic Acid (以下: MUA)、Bis (11-Mercaptoundecanyl) Phosphilic Acid (以下: BMUP) は川棚<sup>16)</sup> 18)、田口<sup>19)</sup> の合成品を用いた。3,5,3',5'-Tetramethyl-4,4'-dihydroxybiphenyl (以下: TMB) の合成法は以前報告した<sup>17)</sup>。測定溶液の調製には純粋製造装置 (Milli-Q plus, Millipore Ltd.) より得られた伝導率18M $\Omega$  cm以上の純水を、チオール単分子膜 (以下SAMsと略記) 修飾に用いた浸漬溶液の溶媒や電極の洗浄には単蒸留したエタノールを用いた。

## 2-2-2. 電気化学測定

金ディスク電極 (BAS社製、表面積2.01mm<sup>2</sup>) を直径1 $\mu$  mのアルミナ懸濁液、水の順に表面が鏡面になるまで琢磨し、電極の水分を取り除くためエタノールでリンスし風乾後、未修飾の作用極として用いた。前処理した電極を10mmol dm<sup>-3</sup>のチオール化合物 (BMUPのみ1mmol dm<sup>-3</sup>) を含むエタノール溶液中に200分浸漬し、エタノールで充分リンス後、10mmol dm<sup>-3</sup>のTMBを含むエタノール溶液に10分間浸漬した。エタノールで充分リンス後、風乾した電極をTMBを固定した修飾電極として用いた。測定溶液のpHはHCl水溶液 (1Nと0.1Nを用いた) およびNaOH水溶液 (1Nと0.1Nを用いた) をマイクロシリンジで測定系に加え調整した。電解質溶液中に広域バッファを含む場合の測定においては、バッファとして表1に示したバッファ分子を各々0.1mmol dm<sup>-3</sup>づつ含む5成分系で行った。

電気化学測定にはビーカーを改良した3極式の電気化学測定セルを使用し、測定溶液を窒素で充分脱気後、窒素雰囲気下で測定を行った。参照極に飽和カロメル電極（SCE）、対極に金ワイヤー電極をそれぞれ用いた。

測定はElectrochemical Analyzer BAS50B、100W（Bioanalytical Systems Co.）または簡易型のポテンシオスタットPOLARIZATION UNIT PS-06（TOHO TECHNICAL RESARCH）で行った。溶液のpHはガラス電極式水素イオン濃度計TPX-90（東興化学研究所製）を用いて実測した。

## 2-3. 結果及び考察

### 2-3-1. SAM中でのTMBの安定性

図2-1から図2-4に金電極上のチオール分子が形成するSAM中にTMBを固定した修飾電極を用い、測定の結果得られた代表的なサイクリックボルタモグラム（以下CV）を示した。疎水性分子は一般的に単分子膜中に疎水性相互作用により取り込まれ、電極表面に固定化されることが知られている<sup>20)</sup>。川棚によるレドックスプローブに4,4'-Biphenyldiol（BP）を用いた研究では<sup>16)</sup>、BPがSAM中からバルク中へ容易に溶解し、CVのピーク電流値は電位掃引をくり返すごとに減少し数分のサイクル後はレドックス電流が観測されなくなった。対照的に単分子膜修飾電極中に固定化されたTMB分子電気化学応答は数時間の間は保持されており、TMBが単分子膜中に安定に固定化され酸化還元応答をしていることが示された。これはBP骨格に導入された4つのメチル基によるTMBの疎水性の増加が、単分子膜中に安定に保持される要因であると考えられる。この効果は測定に用いた全てのチオール単分子膜について同様に観測された。しかしながら、バルクに広域バッファや酢酸を加えて測定を行った場合、電解質溶液系と比較して測定されるTMB由来のレドックス電流の減少が大きく、TMBの単分子膜内からの溶解によりTMB固定化電極の電気化学応答の安定性が低下することが明らかになった。電気化学応答の安定性の低下はバッファ

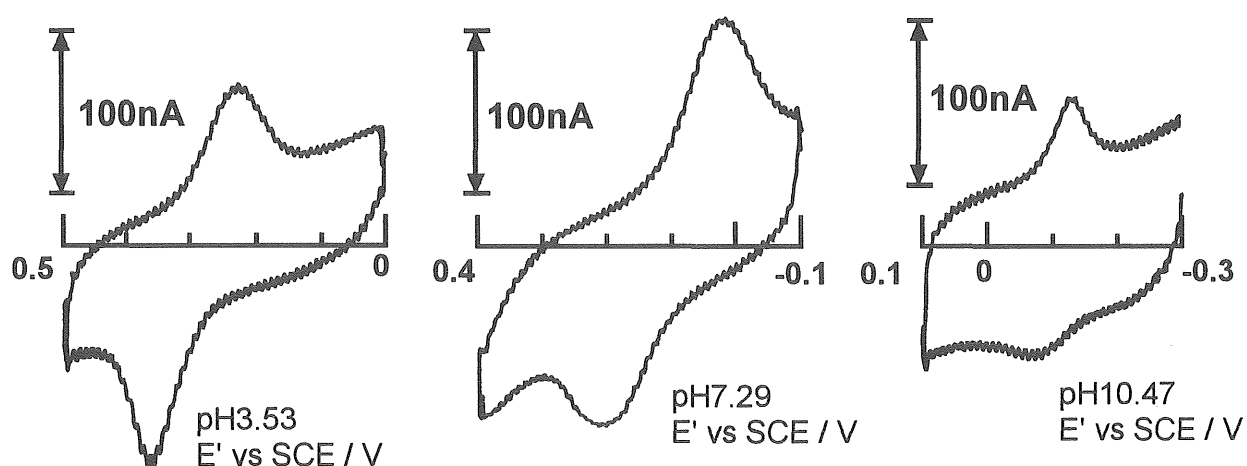


Figure 2-1. Cyclic voltammograms for a Au electrode modified with a monolayers of DT and TMB in an aqueous solution of  $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$  at given pHs. Temperature:  $25^\circ\text{C}$ . Sweep rate:  $200 \text{ mV/s}$ .

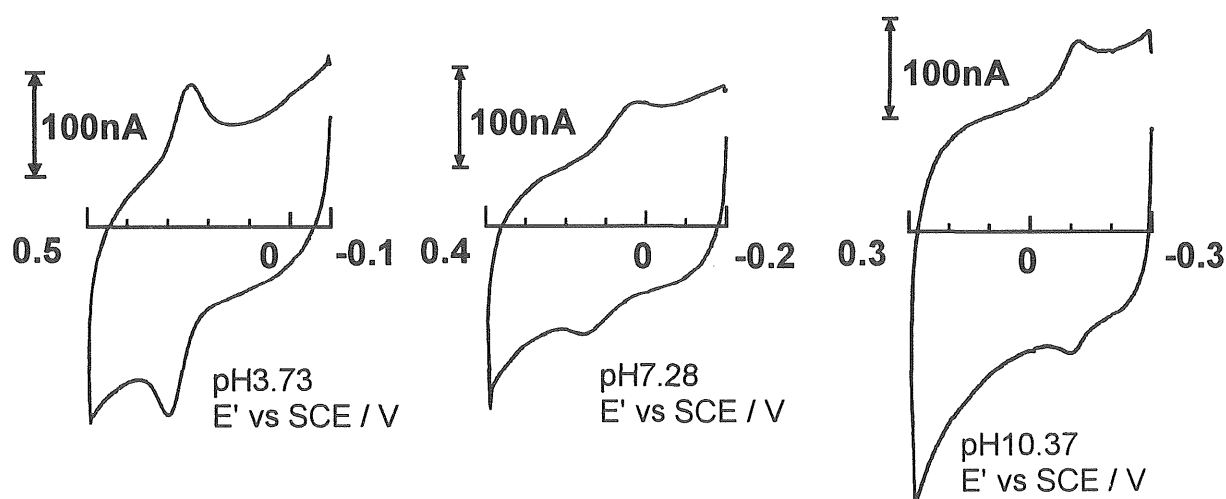


Figure 2-2. Cyclic voltammograms for a Au electrode modified with a monolayers of MU and TMB in an aqueous solution of  $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$  at given pHs. Temperature:  $25^\circ\text{C}$ . Sweep rate:  $200 \text{ mV/s}$ .

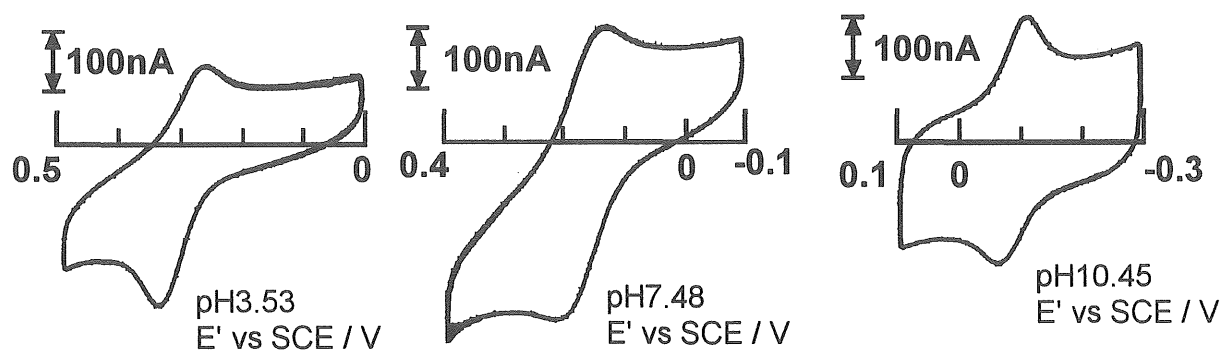


Figure 2-3. Cyclic voltammograms for a Au electrode modified with a monolayers of MUA and TMB in an aqueous solution of  $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$  at given pHs. Temperature:  $25^\circ\text{C}$ . Sweep rate:  $200 \text{ mV/s}$ .

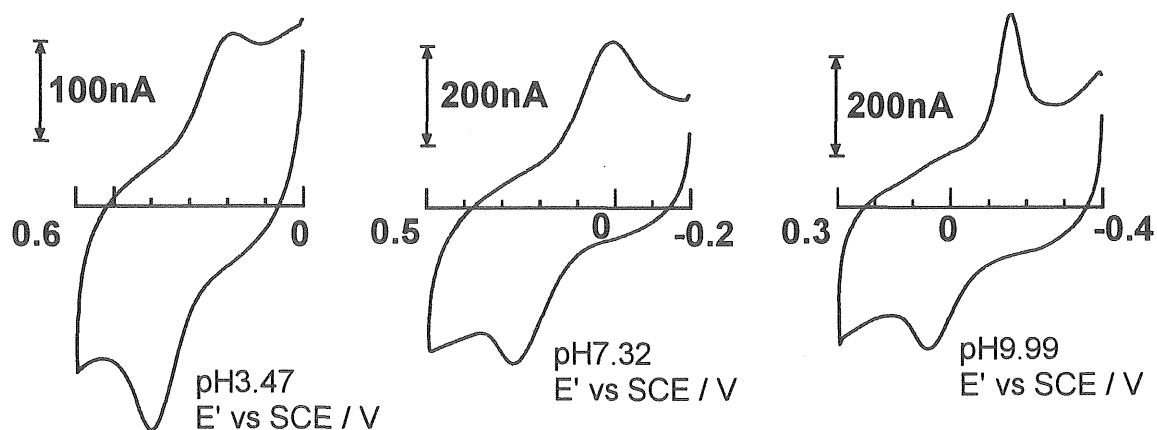


Figure 2-4. Cyclic voltammograms for a Au electrode modified with a monolayers of BMUP and TMB in an aqueous solution of  $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$  at given pHs. Temperature:  $25^\circ\text{C}$ . Sweep rate:  $200 \text{ mV/s}$ .

系での測定において大きく、用いたバッファ組成との関係は明確には見られなかった。

単分子膜中に固定化されたTMBのキノン/ヒドロキノン体への酸化還元に対応するCVの波形は、電極上に直接吸着したレドックス種に見られるようなスパイク状もしくは小さなピークセパレーションを示さず、ブロードな波形であった。ピークがブロードであることより、TMBはSAM中で分布が均一でなく、またTMB分子がお互いに強い化学的（または物理的）な相互作用をせずに存在していることが推測される。川棚らはMU修飾電極中にBPを固定化した電極を用いた検討を行った際、中性領域でBP由来の2対の酸化還元応答が現われることを見いだした<sup>16)</sup>。また、佐藤らはチオール末端にヒドロキノンを持つ2-Mercaptohydroquinoneで修飾した金電極を用い、集合系におけるヒドロキノン分子の酸化還元挙動が川棚らの報告と類似の2つの酸化還元挙動を示すことを報告した<sup>21)</sup>。しかし、SAM中にTMBを固定化した電極系ではこのような2つのレドックスカップルは観測されなかった。

以上の結果より、SAM中のTMBはここで用いたSAMの種類によらず一対のレドックス挙動を示し、すべてのSAMがTMBの安定な保持膜としての役割を持っていることが明らかになった。

### 2-3-2. レドックスプローブに与えるチオール末端官能基の影響

TMBのようなキノン/ヒドロキノンタイプのレドックス種の酸化還元反応は、式（1）に示すようなプロトン化（逆反応では脱プロトン化）の化学反応過程を伴っている。そのためTMBの式量電位はバルクのpHにより変化する。



(1) 式に対するネルンストの式は式（2）で与えられる

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{a_{\text{Ox}} \times a_{\text{H}^+}^m}{a_{\text{Red}}} \right) \quad (2)$$

式 (2) においてそれぞれ

E：酸化還元電位

E<sup>0</sup>：標準酸化還元電位

R：気体定数 (8.31 J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>)

T：測定溶液温度

n：反応に関与する電子の数

F：ファラデー定数 (96484 C mol<sup>-1</sup>)

a<sub>ox</sub>：酸化体の活量

a<sub>H+</sub>：水素イオンの活量

a<sub>Red</sub>：還元体の活量

m：反応に関与するプロトンの数

を表わしている。式 (2) を変形することで式 (3) が導出できる。

$$\begin{aligned} E &= E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{a_{\text{Ox}} \times a_{\text{H}^+}^m}{a_{\text{Red}}} \right) \\ &= E^0 + \frac{2.3RT}{nF} \log \left( \frac{a_{\text{Ox}} \times a_{\text{H}^+}^m}{a_{\text{Red}}} \right) \\ &= E^0 + \frac{2.3RT}{nF} \left[ \log \left( \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} \right) + m \times \log (a_{\text{H}^+}) \right] \\ &= E^0 + \frac{2.3RT}{nF} \left[ \log \left( \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} \right) - m \times \text{pH} \right] \end{aligned} \quad (2)$$

標準酸化還元電位において [ a<sub>ox</sub> ] = [ a<sub>Red</sub> ] 、 n = 2 、 T = 25℃ を上式に代入して

$$\begin{aligned} E &= \frac{2.3 \times 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 298 \text{ K}}{2 \times 96484 \text{ C mol}^{-1}} (- m \times \text{pH}) \\ &= E^0 - 0.0295 \times m \times \text{pH} / \text{Volt} \end{aligned} \quad (3)$$



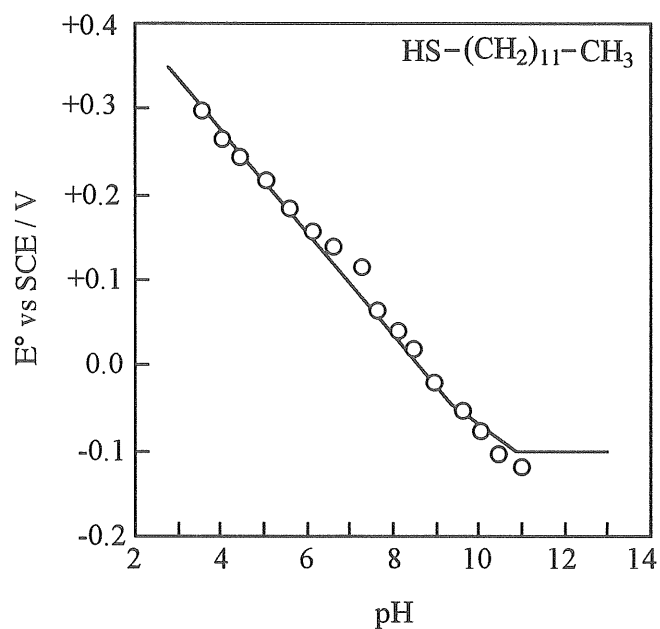


Figure 2-5.  $E^\circ$  vs pH plots for a Au electrode modified with a monolayers of DT and TMB in an aqueous solution of  $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$  at given pHs . Temperature:  $25^\circ\text{C}$ . Sweep rate:  $200 \text{ mV/s}$ .

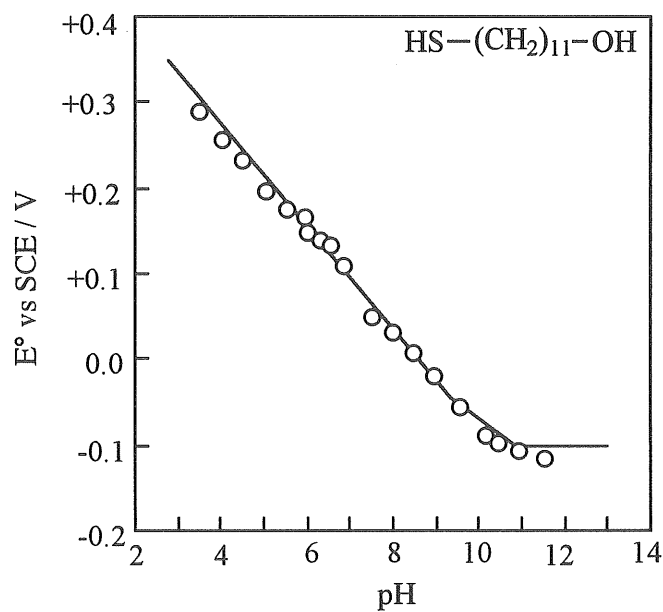


Figure 2-6.  $E^\circ$  vs pH plots for a Au electrode modified with a monolayers of MU and TMB in an aqueous solution of  $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$  at given pHs . Temperature:  $25^\circ\text{C}$ . Sweep rate:  $200 \text{ mV/s}$ .

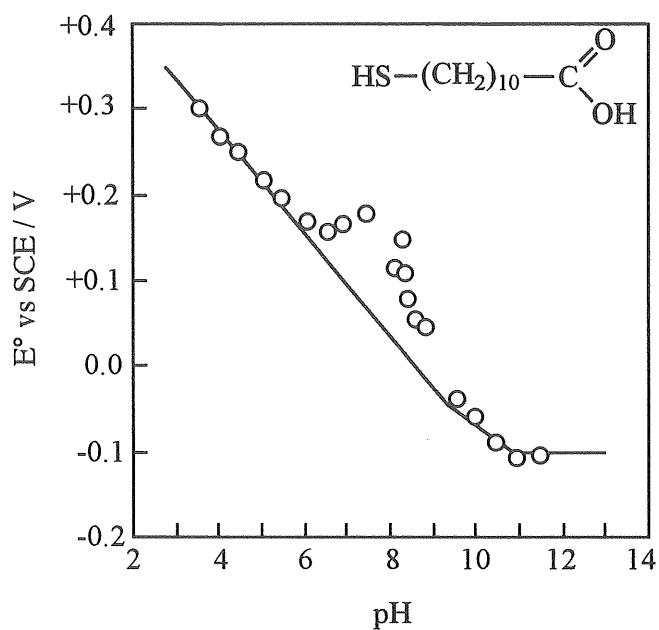


Figure 2-7.  $E^{\circ}$  vs pH plots for a Au Electrode modified with a monolayers of MUA and TMB in an aqueous solution of  $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$  at given pHs . Temperature:  $25^{\circ}\text{C}$ . Sweep rate:  $200 \text{ mV/s}$ .

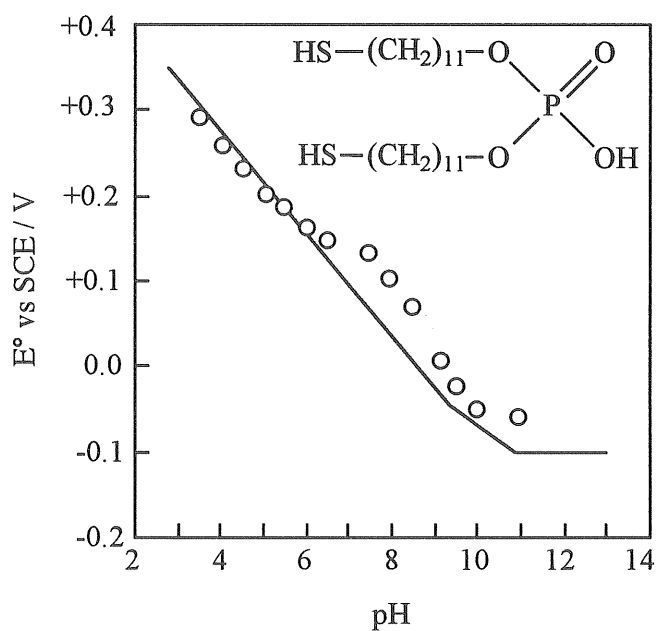


Figure 2-8.  $E^{\circ}$  vs pH plots for a Au electrode modified with a monolayers film of BMUP and TMB in an aqueous solution of  $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$  at given pHs . Temperature:  $25^{\circ}\text{C}$ . Sweep rate:  $200 \text{ mV/s}$ .

式 (3) を用いることでTMBの式量電位を溶液のpHの一次関数として求めることができる。

各種SAM中のTMBの酸化ピーク電位と還元ピーク電位の midpoint を式量電位としてCVより求め、各pHの値に対してプロットした (図2-5～図2-8)。それぞれの図中の直線は式 (3) より求めたTMBの酸化還元電位に対する理論直線を示しており、バルク中のTMBの式量電位を表わしている。理論直線の3つの傾きは  $-0.059\text{V/pH}$  (2プロトン反応)、 $-0.030\text{V/pH}$  (1プロトン反応) と  $0\text{V/pH}$  (0プロトン反応) に相当している。TMBの溶液種の式量電位はTMBの希薄溶液 ( $1\mu\text{mol dm}^{-3}$ ) のもとで未修飾の金電極を用い実測した。未修飾電極でのTMBの式量電位は理論直線によく一致した。理論直線上の2ヶ所の折れ曲がり点はTMBの $\text{pK}_{\text{a}1}$ と $\text{pK}_{\text{a}2}$ をそれぞれ反映していると考えられる。

DT (図2-5) とMU (図2-6) では測定のパH領域で $E^{\circ}$ 値の理論直線からのずれは観測されず、理論直線上に再現性よく一致した。この結果は単分子膜の末端の官能基 (メチル基、ヒドロキシル基) がTMBの酸化還元挙動に対して与える特別な相互作用が認められなかったことを示している。理論直線と実測したTMBの式量電位との一致より、実測されたバルク溶液のpH値とTMBが存在するSAM環境中の見かけのpH値とに違いがないことが式量電位から明らかにされた。

ところが興味深いことに、MUAとBMUPを用いた修飾電極のデータ (それぞれ図2-7、図2-8) では、中性領域において式量電位の理論直線からのポジティブな電位へのずれが観測される。TMBは式 (3) に示されるように溶液のpHに依存した酸化還元電位を示す。このことよりSAM中に固定化されたTMBの酸化還元は、膜中のプロトン濃度により影響を受ける。SAM中のプロトン濃度を決定するプロトン供給 (または受容) 源として

- 1) バルク中の共役酸、塩基 ( $\text{H}_3\text{O}^+$ 、 $\text{OH}^-$ )
- 2) 末端のプロトン供給が可能な官能基 (カルボキシル基、リン酸基など)

3) TMBやビフェノールなどのレドックス分子

4) 溶液中に存在するプロトン供給源となり得る分子（バッファ、酢酸など）が考えられる。

以上を考慮するとTMBの実測された式量電位の理論直線からのずれは以下のように説明できる。ずれが観測された中性領域ではTMBの酸化還元反応に必要な溶液中のプロトン受容体や供与体である $\text{H}_3\text{O}^+$ 、 $\text{OH}^-$ イオンの濃度が希薄になる（pH7で $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}\text{M}$ ）。また単分子膜の作り出す疎水場（主にアルキル鎖の部分）の影響を受けて、これらイオンが膜中とバルク間を交換する速度が遅くなる。そのため単分子膜中の水素イオン濃度は、溶液中に存在するプロトンよりも末端のプロトン供給（または受容）可能な官能基から受ける影響に支配されるようになり、図2-9に示すようにTMBの酸化還元もその影響を強く受けると予測される。その結果単分子膜中または膜／溶液界面とは、バルク中と水素イオン濃度環境が異なるためにTMBの式量電位の理論直線からのずれが生じるようになると考察した。

さらにMUA、BMUP修飾電極では、水溶液中の水素イオン濃度が低下しても、末端の解離基からのプロトン供給により単分子膜中（とその近傍）は高い水素イオン濃度に保たれているために式量電位の理論直線からのポジティブな電位へのずれが観測されるものと考えられる。以上のようにMUAおよびBMUPから形成されるSAMは膜バッファの機能を担っている。筆者らはこの現象に対して「界面のバッファ効果（interfacial buffer effect）」と名づけた。

MUA電極とBMUP電極において、式量電位のずれが観測されるpH領域はいずれも中性領域（pH6～pH9）である。水溶液中で酢酸（ $\text{pK}_a=4.76$ ）とリン酸（ $\text{pK}_{a1}=2.12$ ）はそれぞれ異なる酸解離定数を持っている<sup>22)</sup>。"interfacial buffer effect"の発現が、末端官能基の $\text{PK}_a$ に関係なくMUA、BMUP膜ともにバルクの中性領域（pH7付近）で発現している原因として以下のように考えられる。末端カルボキシル基のチオール化合物を用いて、金上に自己集合的に形成

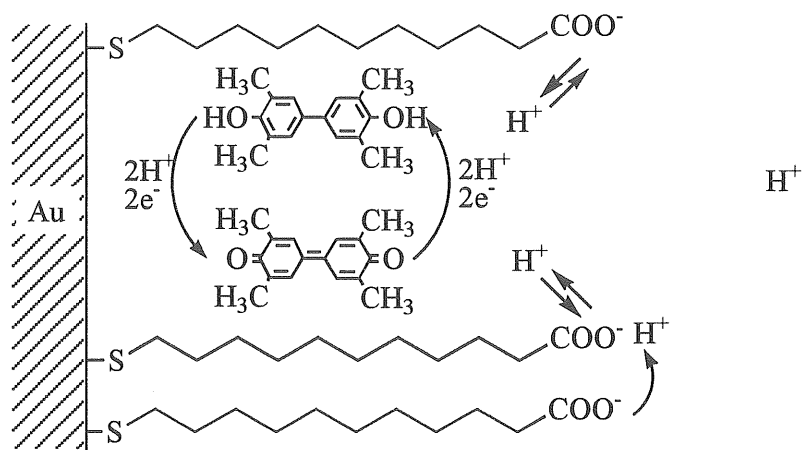


Figure 2-9. Schematic representation for "intrefacial buffer effect" at a MUA / TMB on a Au electrode

された単分子膜層の末端官能基のpKaに関する研究が行われ、水溶液中に存在する系と比較するとブロードなpHプロファイルを持つことが報告されている<sup>23)</sup>。Wardらは $\text{HS}(\text{CH}_2)_{15}\text{COOH}$ 化合物を用い、金電極上に形成したSAMの末端カルボキシル基のpKaをQCM法を用いて測定を行った。その結果、カルボキシル基からのプロトン解離がpH6付近から始まりプロトン解離領域が4pHユニットにわたること（水溶液中では2pHユニット）、および $\text{pKa} \approx 8$ であることを報告している<sup>24)</sup>。BMUPについて中嶋らは、末端リン酸基の見かけのpKaが約4であることを報告した<sup>25)</sup>。さらに、電極を長時間浸漬し電極表面のリン酸基の被膜度が高くなれば、リン酸基の見かけのpKaが中性領域付近まで移動することを報告している<sup>19)</sup>。また、プロトン解離基が集合体を形成する事で $\text{pKa}_1$ は促進されるが、解離基によるプロトンの保持力が強まるため $\text{pKa}_2$ 、 $\text{pKa}_3$ の高いpH領域へのシフト例も報告されている<sup>26)</sup>。

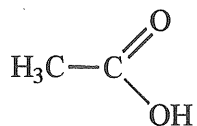
本研究で用いたMUA、BMUP修飾電極の測定では、いずれも中性領域で“interfacial buffer effect”の発現が起こる。これは、Wardや中嶋らの報告にあるように、電極上での集合体形成効果により、末端解離基の見かけのpKa値が中性付近にシフトすること、およびプロトン解離領域がブロード化することにより説明できると考えた。

### 2-3-3. レドックスプローブに与えるプロトンドナー／アクセプターの影響

2-3-2節で“interfacial buffer effect”は中性領域でのみ発現することがわかった。 $\text{H}_3\text{O}^+$ や $\text{OH}^-$ イオンが中性領域で希薄になることがこの原因であると推定できる。中性領域で希薄になる $\text{H}_3\text{O}^+$ や $\text{OH}^-$ イオンや末端解離基にかわり、TMB分子への新たなプロトン受容源（または供給源）を加えて測定を行いその効果を検討した。

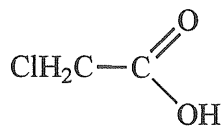
測定の結果得られたCVを図2-10と図2-11に示した（ここでの測定では、水溶液中に電解質のみを含む場合と比較して、TMBのレドックス応答ピークの

Table 1 Compositions of buffer compounds.



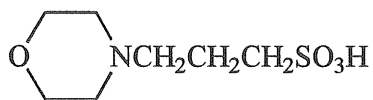
Acetic acid

pKa = 4.76



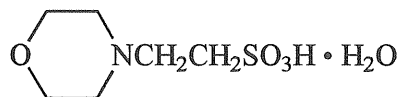
Monochloroacetic acid

pKa = 2.86



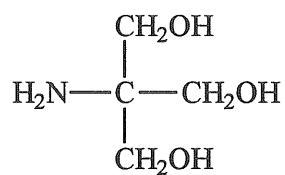
3-(N-Morpholino)propanesulfonic acid ( MOPS )

pKa = 7.20



2-(N-Molpholino)ethanesulfonic acid, monohydrata ( MES )

pKa = 4.15



2-Amino-2-hydroxymethyl-1,3-propanediol ( Tris )

pKa = 8.10

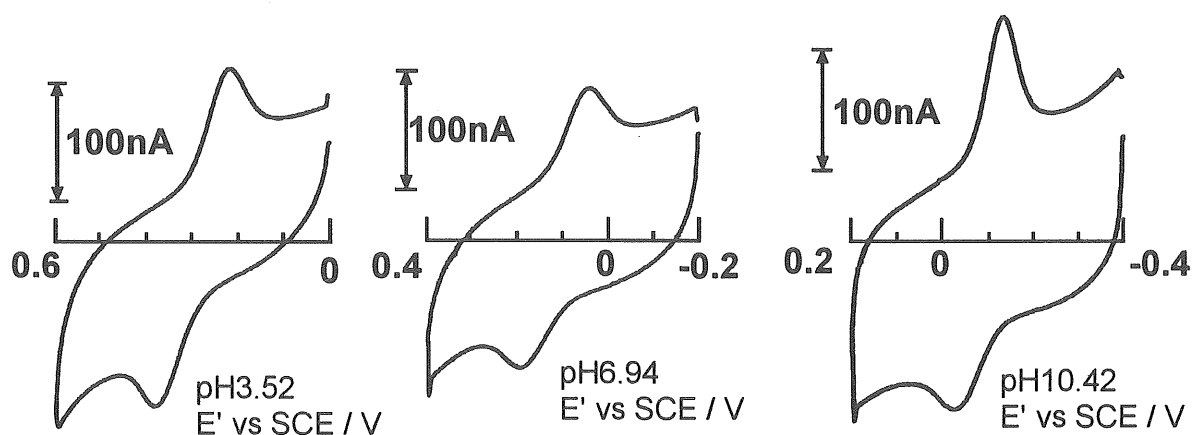


Figure 2-10. Cyclic voltammograms for a Au electrode modified with a monolayers of MUA and TMB in buffer ( $0.1 \text{ mmol dm}^{-3}$ ) containing  $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ . Temperature:  $25^\circ\text{C}$ . Sweep rate:  $200 \text{ mV/s}$ .

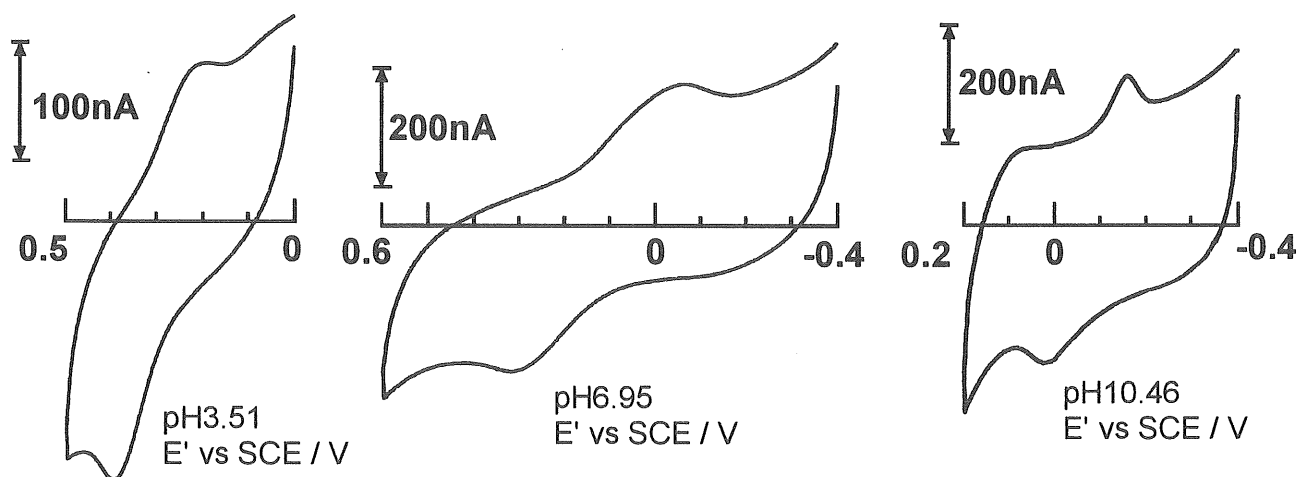


Figure 2-11. Cyclic voltammograms for a Au electrode modified with a monolayers of BMUP and TMB in buffer ( $0.1 \text{ mmol dm}^{-3}$ ) containing  $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ . Temperature:  $25^\circ\text{C}$ . Sweep rate:  $200 \text{ mV/s}$ .



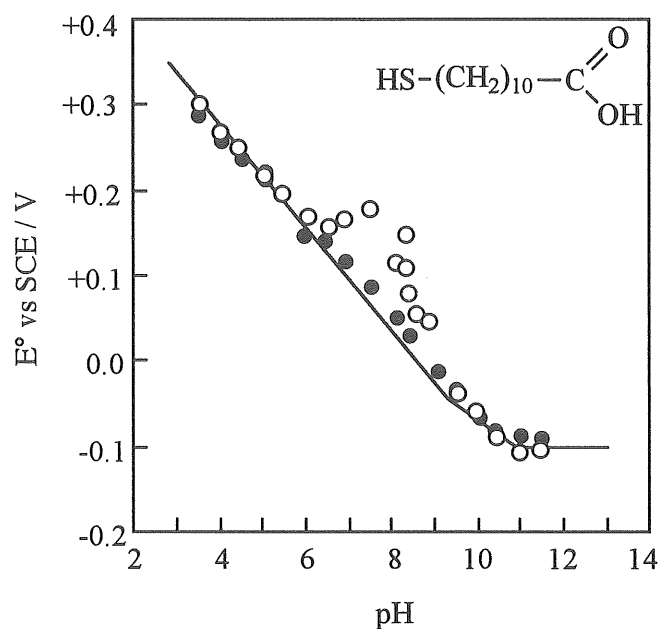


Figure 2-12.  $E^\circ$  vs pH plots for a Au electrode modified with a monolayers of MUA and TMB in buffer ( $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$ ) containing  $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ . Temperature,  $25^\circ\text{C}$ . Sweep rate,  $200 \text{ mV/s}$ .

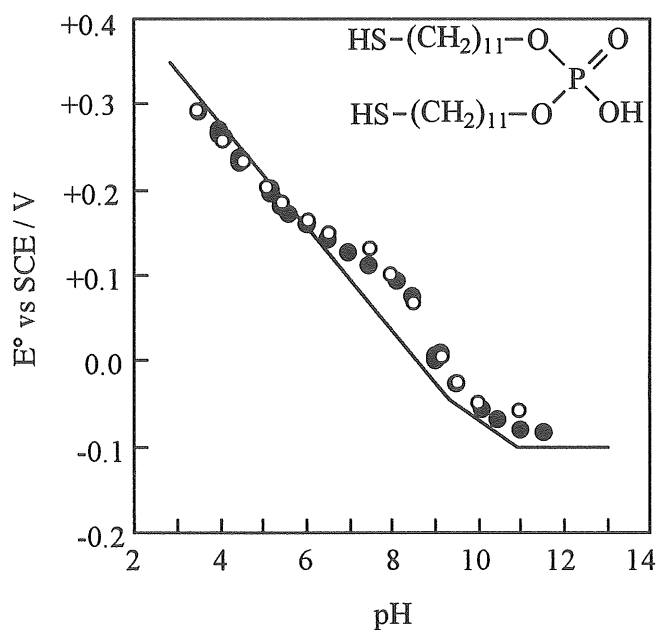


Figure 2-13.  $E^\circ$  vs pH plots for a Au electrode modified with a monolayers of BMUP and TMB in buffer ( $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$ ) containing  $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ . Temperature:  $25^\circ\text{C}$ . Sweep rate:  $200 \text{ mV/s}$ .

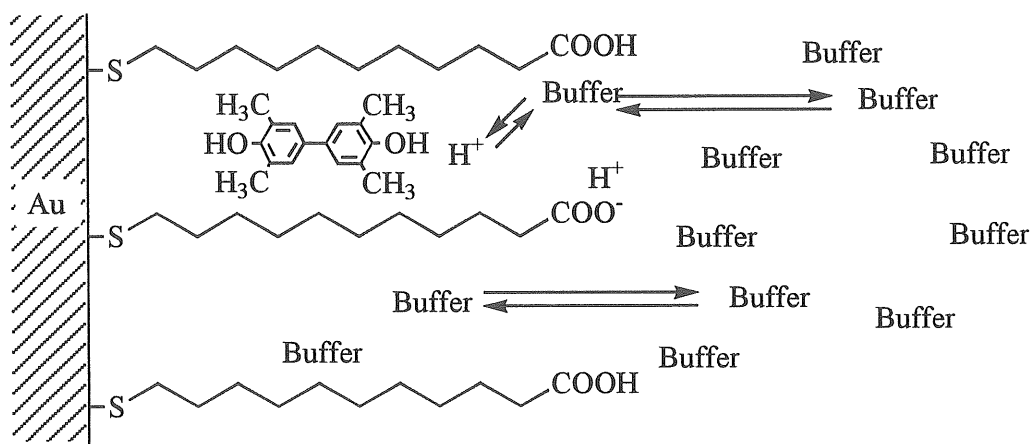


Figure 2-14. Schematic diagram for the disappearance of the 'interfacial buffer effect'

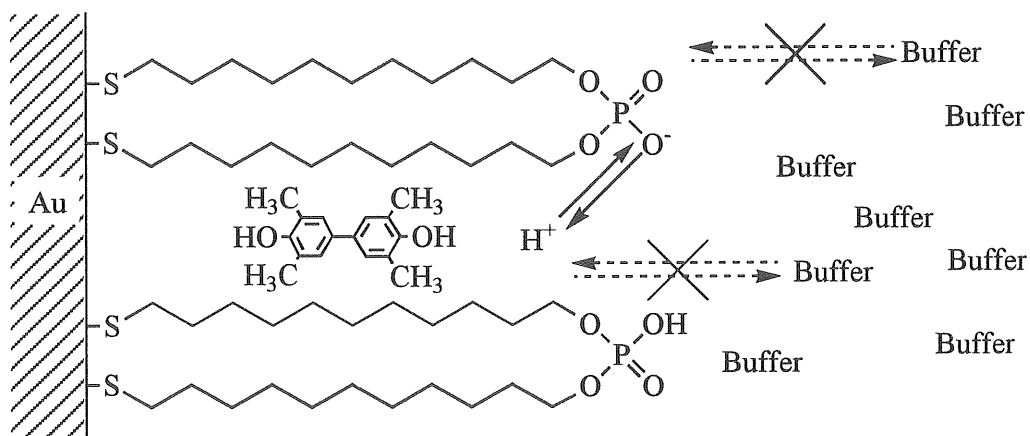


Figure 2-15. Schematic representation for 'intrefacial buffer effect' at a Au electrode modified with BMUP / TMB.

減少が大きい電極が見られた)。2-3-2節と同様に式量電位を求めてpHの関数として図2-12と図2-13に示した。図2-12と図2-13中の(○)はバッファを含まない場合のプロットを示している。

図2-12(●)に示したように、MUA修飾電極の式量電位のpHプロファイルは中性領域での $E^0$ のずれがほとんど消失し、式量電位は各pHで理論直線上によく一致した。バッファ系では中性領域で $H_3O^+$ 、 $OH^-$ イオンの濃度が減少しても、溶液中と単分子膜中をすばやく交換することができるバッファ分子により、バルクのpHとSAM中の見かけのpHが同じになることと、バッファ分子が末端官能基のかわりにTMB分子への新たなプロトン供給源(または受容源)として作用するためにTMBの式量電位がバルクのpHに従うようになると考えた(図2-14)。同様の式量電位と理論直線との一致は、同濃度の酢酸を含む電解質溶液系での測定においても観測された(データは示していない)。”interfacial buffer effect”と同様の作用をする分子は、TMBへのプロトン供給(受容)が可能な分子であればよいことが明らかになった。

MUAとは対照的に図2-13のようにBMUP修飾電極では溶液中にバッファを含む系で測定を行っても、中性付近での式量電位の理論直線からのずれは消失しなかった。この点が、MUA修飾電極とBMUP修飾電極との大きな相違点であった。酢酸、モノクロロ酢酸の代わりにプロピオン酸、 $\beta$ -クロロプロピオン酸を用いた5成分系の疎水性の広域バッファを用いて同様の測定を行ったが、電位のずれはやはり存在したままであった。末端官能基の影響を考慮し、リン酸バッファを含んだ系での測定においても、式量電位のずれは観測された。バッファを含んだ系での式量電位のずれの消失は、末端官能基の違いよりはむしろ単分子膜の作り出す疎水性場の違い(言い換えるとアルキル鎖の部分の密度の差)によるのではないかと推測した。MUAは末端のカルボキシル基がアルキル長鎖部位と比較して嵩高いため、集合体状態でのアルキル鎖部分のパッキングが比較的ルーズになる。対比して、BMUPはリン酸基部分とアルキル二本鎖

部分の断面積が比較的同じであるため、MUAと比較してアルキル鎖のパッキングが良くこの原因により膜の疎水性が一本鎖のMUAに比べて高いと推測した。その結果、MUA修飾電極では図2-14に示したようにバッファ分子のSAM中への侵入が比較的容易に起こるが、BMUP膜修飾電極では図2-15に示したようにTMBのプロトン付加脱離反応に必要なプロトン受容体、または供給体として働くバッファ分子がSAM中に侵入しにくく、バルクとSAM中の交換速度が遅いためバッファを含む系での測定においてもTMB分子が中性領域で末端の官能基から受ける影響がバッファ分子によって受ける影響よりも支配的に起こり、末端官能基の影響が強く残っているためバッファ効果の発現が観測されるものと推論した。

#### 2-3-4. チオール単分子膜が作る電極上での疎水場の強さの評価

通常、酸化ピーク電位と還元ピーク電位の差 ( $\Delta E$ ) の大きさは電子移動速度を反映している。SAMの疎水場効果はSAM中のTMBの酸化還元速度にも影響を与えると考えられる。大きな $\Delta E$ の値はSAM中での遅い電子移動によって引き起こされる。そこで、 $\Delta E$ やTMBの反応速度定数からのSAMの疎水性を評価することが可能であると考え、本節ではピークセパレーションからの単分子膜環境に対する考察を行った。

図2-16は掃引速度200mVでのpHに対する $\Delta E$ のプロットを示している。中性のpH領域で $\Delta E$ の最大値が観測された。2-3-2節で、式量電位対pHプロットの結果からSAMの影響が明確に観測されなかったDT (○) とMU (●) 修飾電極の結果をみると、中性のpH領域で大きな $\Delta E$ を示した。その値は中性領域で約200mVであり、この2つの膜は同じような傾向を示した。 $\Delta E$ 値の増加は電子移動速度が遅くなったことを示している。それは、TMBのプロトン化/脱プロトン化過程に律速されたためであると考えられる。DT (○) とMU (●) 修飾電極を用いた場合の中性領域での $\Delta E$ 値の増大は、共役酸、塩基としての

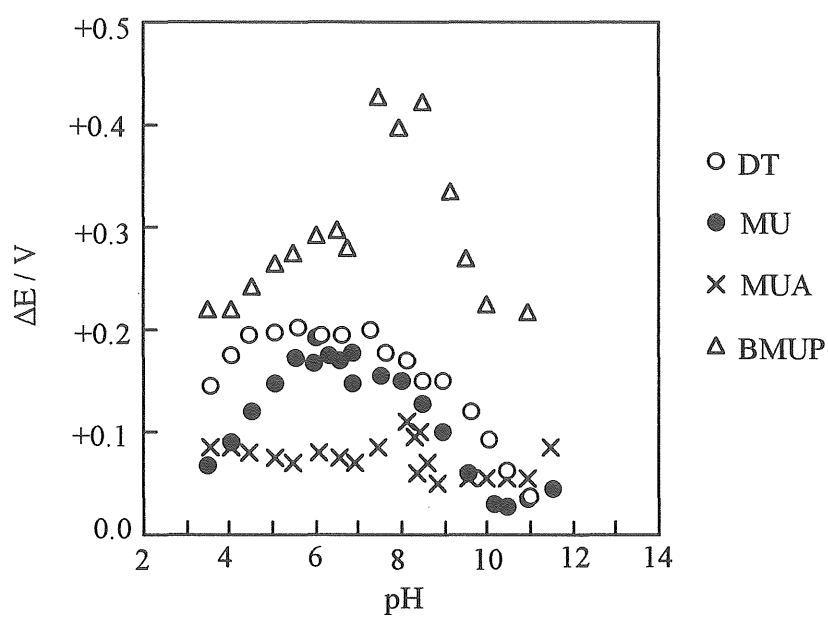


Figure 2-16.  $\Delta E$  vs pH plots for a Au electrode modified with a monolayers of DT, MU, MUA and BMUP containing TMB in an aqueous solution ( $1 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). Temperature:  $25^\circ\text{C}$ . Sweep rate:  $200 \text{ mV/s}$ .

$\text{H}_3\text{O}^+$ 、 $\text{OH}^-$ イオン濃度がこの領域で小さいことから、SAM中のTMBの反応速度が遅くなることによるためだと説明できる。逆に $\text{pH} < 4$ や $\text{pH} > 10$ の領域で $\Delta E$ 値が小さいことからこの考えは支持されると考えられる。

MUA修飾電極 (×) の場合は、全ての $\text{pH}$ 領域で相対的に小さな $\Delta E$ 値が得られたのに対して、BMUP (△) は全ての $\text{pH}$ 領域で目立った大きな $\Delta E$ 値と中性領域での山なりの $\Delta E$ 値を示した。中性領域で $\Delta E$ 値、約400mVを与えている。この結果はBMUPが最も強い疎水場を形成していること、および中性領域でのTMBの遅い反応速度を意味している。

DT修飾電極を用い、新たなプロトン供給 (受容) 源に $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$ の酢酸を加えて同様の測定を行うと、中性領域で大きかった $\Delta E$ 値がMUAの場合と同様に中性領域であっても小さい値を示した (データは示していない)。このことはバルクに存在する酢酸分子が単分子膜中に侵入し、MUAと同様なバッファ効果を見掛け上発現し、単分子膜の疎水性を弱めたためだと考えた。しかしながら、BMUPではこのような効果は起こらず、バッファを加え測定を行った場合でも中性領域での大きなピーク分離 (約400mV) が観測された。以上2つの結果はMUAでは酢酸添加による“interfacial buffer effect”の消失、BMUPでは、バッファ分子のBMUP単分子膜内への侵入ができないためバッファ効果を打ち消すことができなかった結果 (図2-13) とよく一致した。このような $\Delta E$ 値における差は、密にパッキングしたBMUPの疎水性 (アルキル鎖部分の密度) が関与しているのではないかと推測した。

本節での結果より、本章で用いたSAMについてSAMの作る疎水性環境の強さを $\Delta E$ 値より見積ると $\text{MUA} < \text{DT}$ 、 $\text{MU} < \text{BMUP}$ の順列であると見積もることができる。

ここで疎水性の順序は、SAM末端の官能基の影響だけではなく単分子膜の密度 (実験的にコントロールが困難である自己集合的吸着) により発現されていると考えた。BMUPは最も強い疎水性場を作っている。それはおそらく高度に

パックされたSAMのアルキル鎖密度に由来する。比較した膜で最も弱い疎水性場を提供するMUAでは、SAMのアルキル鎖は比較的ルーズなパッキングをしているものと推測される。

#### 2-3-5. SAM中のTMBのレドックス反応の動力学

TMBの酸化還元反応がSAM末端の官能基、バルク中の共役酸、塩基の影響を受け、プロトンの付加・脱離反応により律速されていることが明らかになった。そこで、プロトンの付加・脱離反応がSAM中のTMBの反応速度に与える影響について検討を行った。

測定はpH4、7、10の領域で各pHにつき1本のSAM修飾電極を用い、速い掃引速度から遅い掃引速度へと連続して行った。測定の結果得られたサイクリックボルタモグラムより、酸化ピーク電位 ( $E_{pa}$ =○)、還元ピーク電位 ( $E_{pc}$ =●)、式量電位 ( $E^0$ =×) を求め掃引速度の対数に対してプロットし、図2-17～図2-20に示した。各pHでのTMBの酸化還元電位を式(3)より求め図中に横線で示した。図2-17から図2-20より得られた結果を表1に示した。

それぞれのプロットについて掃引速度に対して電位が一定となる可逆な領域、電位が変化する不可逆な領域が各pHで観測された。可逆領域から不可逆領域への変化は修飾に用いた各種のSAM、pHによって異なっており可逆な領域が観測されなかった系もあった。可逆領域から不可逆領域へと変化する折れ曲がりの点は、SAM中でのTMBの反応速度を反映しており、TMBと電極の間の電子移動反応速度を求めることができ、速度論的な検討が可能である。

図2-17のDT修飾電極の結果より、全てのpH領域で式(3)より計算した溶液中のTMBの電位と、掃引速度変化測定より求めたTMBの式量電位(×)がよく一致し、SAMの作るミクロな疎水場環境がTMBのレドックス挙動に与える影響は酸化還元電位には大きな違いとしては反映されなかった。掃引速度変化測定は1本の修飾電極を用いて各pH毎に測定することができ、TMBの酸化還元

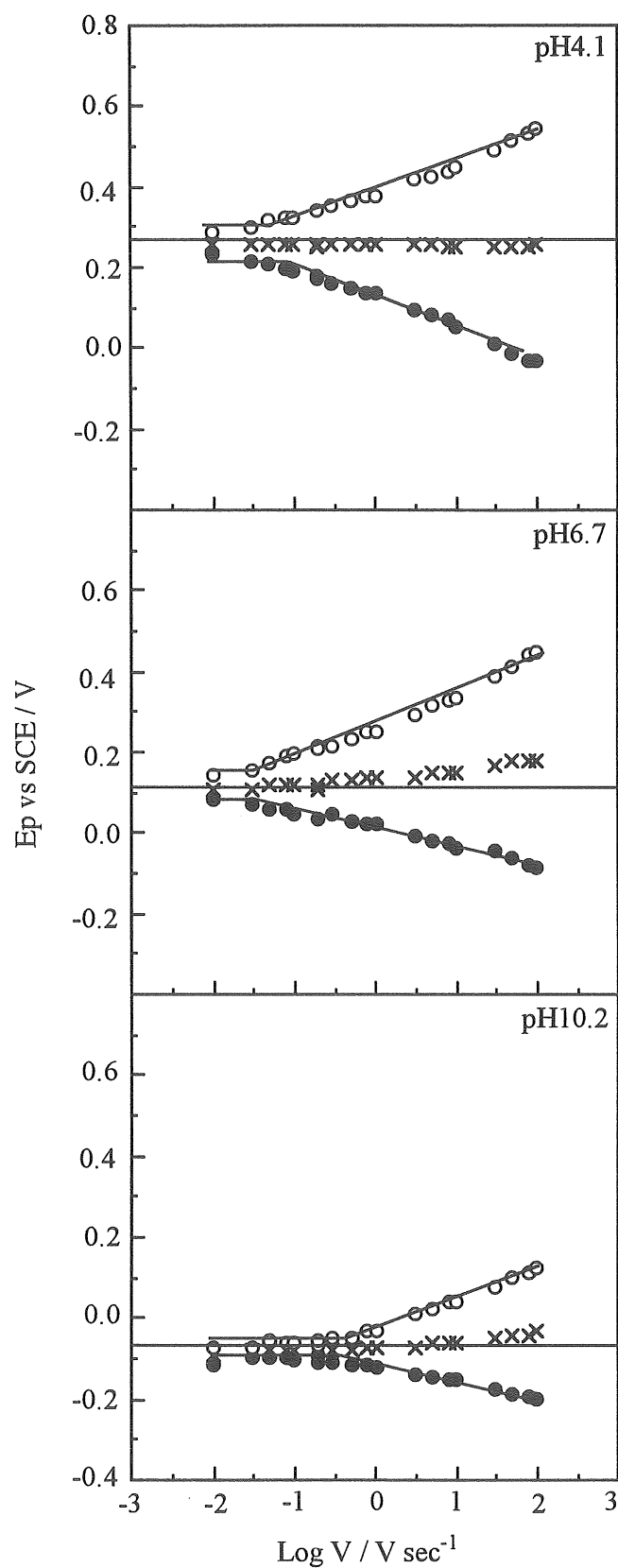


Figure 2-17.  $E_p$  vs  $\log V$  plots for a Au electrode modified with a monolayer film of DT and TMB in an aqueous solution ( $1 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). Temperature:  $25^\circ\text{C}$ .



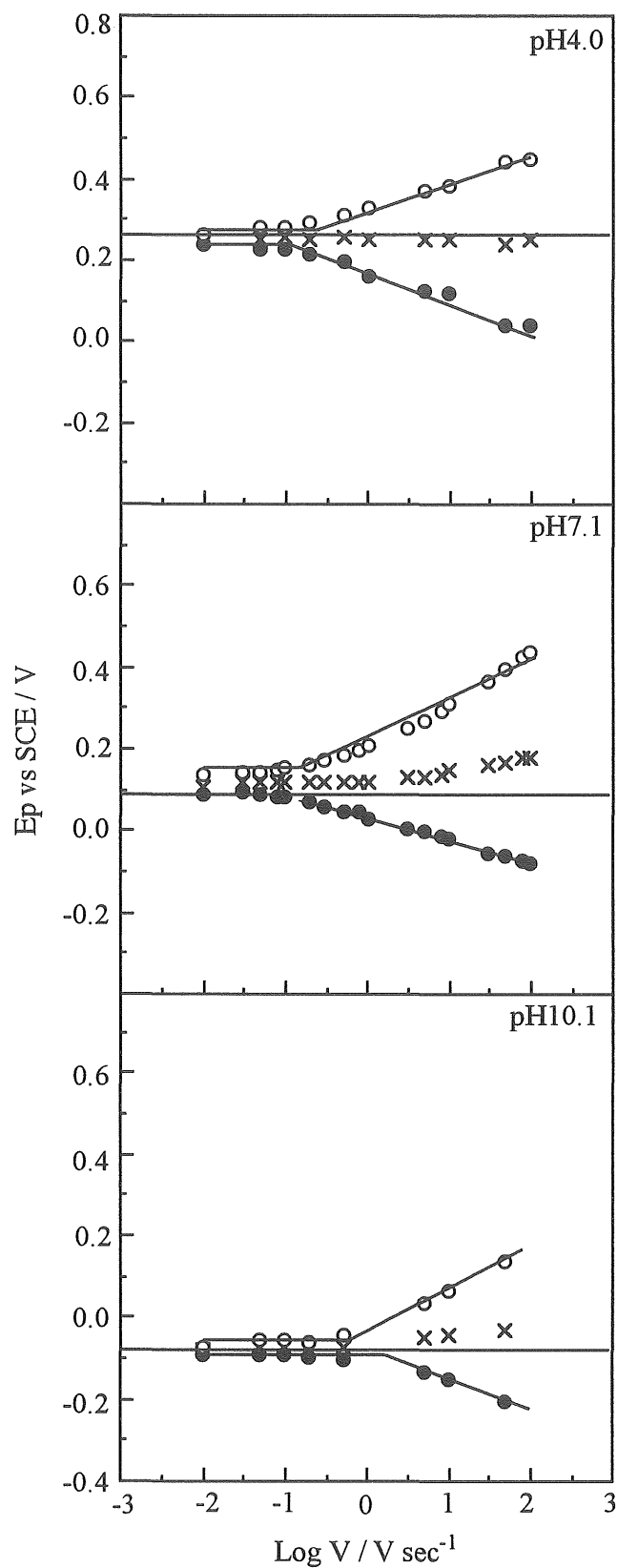


Figure 2-18.  $E_p$  vs  $\log V$  plots for a Au electrode modified with a monolayer film of MU and TMB in an aqueous solution ( $1 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). Temperature:  $25^\circ\text{C}$ .

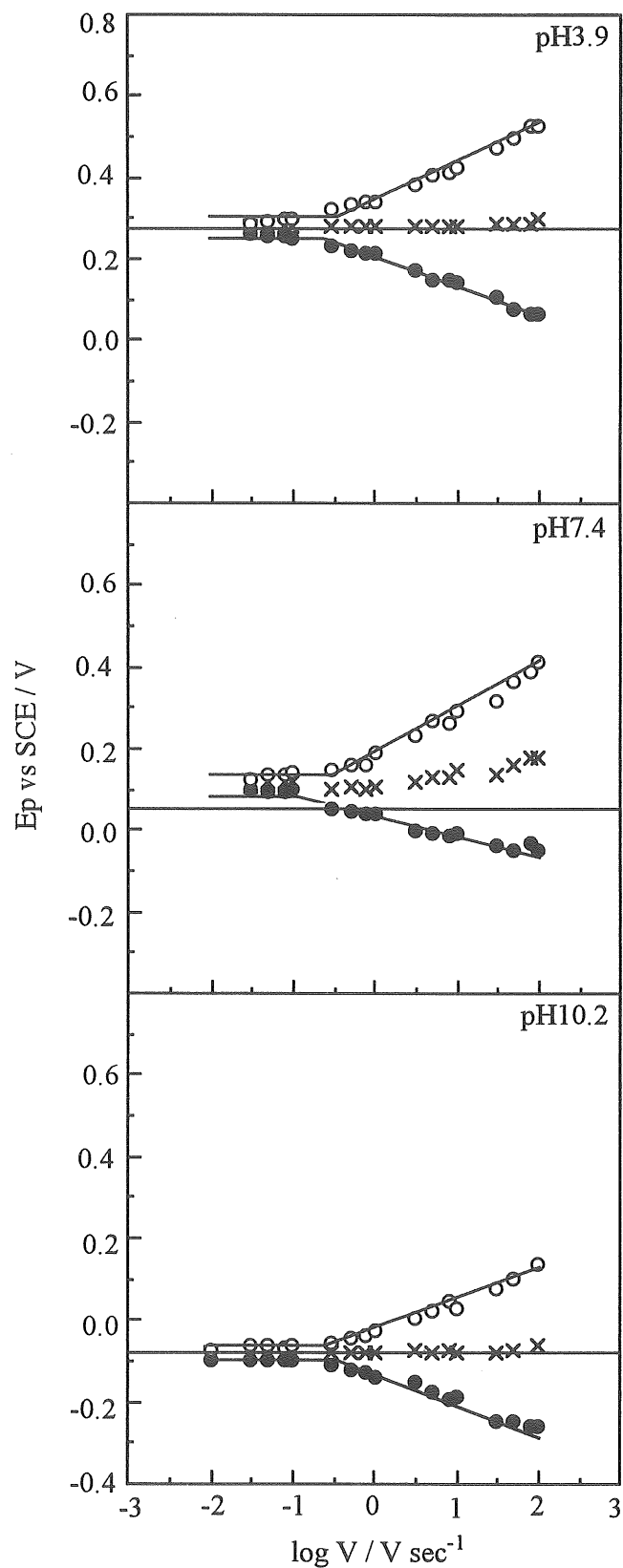


Figure 2-19.  $E_p$  vs  $\log V$  plots for a Au electrode modified with a monolayer film of MUA and TMB in an aqueous solution ( $1 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). Temperature:  $25^\circ\text{C}$ .

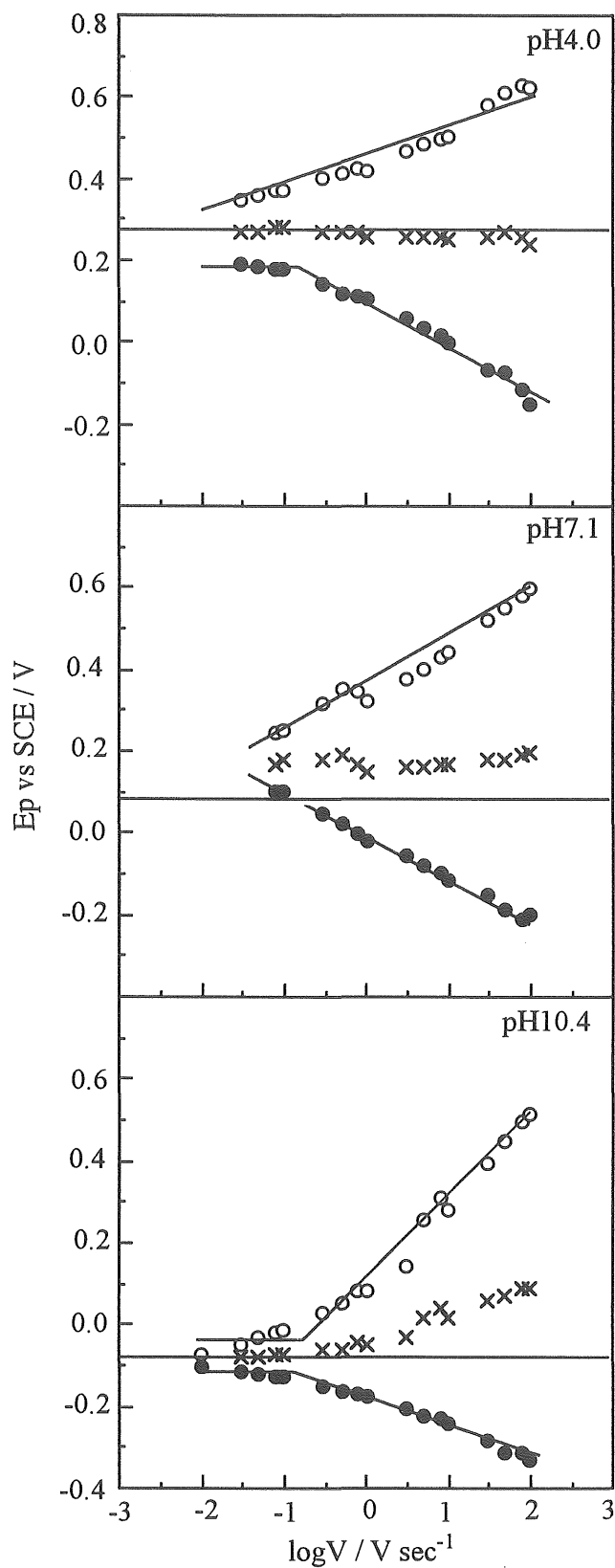


Figure 2-20.  $E_p$  vs  $\log V$  plots for a Au electrode modified with a monolayer film of BMUP and TMB in an aqueous solution ( $1 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). Temperature:  $25^\circ\text{C}$ .

ピークは長時間の測定時間であっても比較的安定に観測された。類似の結果が、図2-18に示されたようにMU修飾電極の場合も観測された。以上より、SAMがTMB分子を保持する膜として作用し、安定な保持膜としての役割を持っていること、バルクとSAM中の見かけの水素イオン濃度環境が同じであることが掃引速度変化測定の結果からも示された。

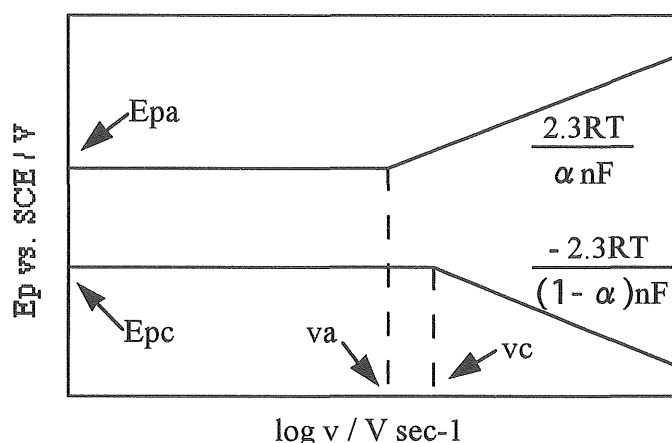
pH変化測定で興味深い結果を示したMUA、BMUP修飾電極を用いた系について注目すると、以下のような結果が得られた。図2-19のMUA修飾電極では、pH4とpH10の領域では式(3)より計算した値と掃速度測定で実測したTMBの式量電位が一致した。一方、pH7の領域での測定で溶液中での値よりも実測した式量電位がポジティブな電位にずれていた。

BMUP修飾電極を用いた結果(図2-20)でもMUA修飾電極の場合と同じように、pH7の領域でのみTMBの式量電位の溶液中での値からのポジティブ方向へのずれが観測された。MUAとBMUP修飾電極での式量電位のpH4、10の領域での理論直線との一致と、中性領域でのポジティブ方向へのずれは、2-3-2節のpH変化測定の結果と矛盾しない結果であり、本節でも先に提案した末端官能基の"interfacial buffer effect"の影響で、TMBの式量電位が溶液中の電位よりもポジティブな電位へずれるという考察を支持していると考えられる。

また、MUA、BMUP修飾電極において、可逆領域(200mV以下の遅い掃引速度領域)でも電位のポジティブ方向へのずれが観測されたことから、pH変化測定で観測された式量電位のずれが単に反応の非可逆性に由来するものではなく、溶液中の水素イオン濃度とSAM中の水素イオン濃度環境が明確に異なっていることを反映している結果だと考えた。以上の結果からもMUA、BMUP修飾電極の"interfacial buffer effect"発現とSAMの作る疎水性ミクロ環境により、TMBの酸化還元反応が中性領域で末端官能基の影響を大きく受けるという考察が明らかにされたと考えた。

Mallouc ら<sup>27)</sup>が電極上に固定化された酸化還元種の電荷移動速度を求めた方

法を参考にして、図2-17～図2-20中で不可逆な領域（ $\log v$ に対して $E_p$ が変化する領域）と可逆な領域（ $\log v$ に対して $E_p$ がほぼ一定となる領域）に直線を外挿した。プロット中の $E_p$  vs  $\log v$ カーブの不可逆領域での傾きは $E_{pa}$  vs  $\log v$ では $2.3RT/\alpha nF$ 、 $E_{pc}$  vs  $\log v$ では $-2.3RT/(1-\alpha)nF$ に相当し、この関係より移動係数 $\alpha$ と $(1-\alpha)$ を求めた。可逆な領域への外挿した直線より縦軸から $E_{pa}$ および $E_{pc}$ を求めた。不可逆領域と可逆領域の折れ曲がりの点を横軸（ $\log v$ ）上に垂直におろし、不可逆領域と可逆領域との折れ曲がりの点での掃引速度である $v_a$ と $v_c$ を求めた。



この場合、式（4）、（5）が成り立つ。

$$E_{pa} = E_a^0 - \left( \frac{RT}{\alpha nF} \right) \ln \left( \frac{k_a^0 RT}{\alpha nF v_a} \right) \quad (4)$$

$$E_{pc} = E_c^0 - \left( \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \right) \ln \left( \frac{k_c^0 RT}{(1-\alpha)nF v_c} \right) \quad (5)$$

$E_a^0$  ( $E_c^0$ ) : 電極の標準酸化還元電位

$R$  : 気体定数 ( $8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ )

$T$  : 測定溶液の温度 ( $25^\circ\text{C}$ )

$n$  : TMB分子の反応電子数 ( $n=2$ )

F：ファラデー定数 ( $96486 \text{ C mol}^{-1}$ )

式 (4) と式 (5) において不均一速度定数 $k^0$ は酸化プロセスでは  $\alpha nFv_a/RT$  として還元プロセスでは  $(1-\alpha) nFv_c/RT$  を用いて求められた。結果を表2-1に示した。

本章でTMB分子はSAM中に存在する完全な固定種であると仮定して計算を行ったが、Mallouc らの系のようにレドックス部位を完全に電極上に固定していないため、わずかではあるが実際はSAM中からの溶け出しによる誤差の影響を受けると考えられるがここでは、この誤差は無視した。

TMBのSAM中での反応速度定数についてみると表2-1よりDT、MU修飾電極で、同じオーダーのTMBの反応速度定数を示すことがわかった。測定を行った3つのpH領域での反応速度定数を比較するとpH7の領域で比較的遅い電極反応をしていることがわかった。これはTMBの酸化還元反応に必要な共役酸、共役塩基が希薄な領域であるため、TMBの電子移動反応がプロトンの付加、脱離反応に律速されたためであると考えた。この結果は、 $\Delta E$ 値が中性領域で大きな値を示したことに対する考察 (図2-16) と矛盾しない結果であった。

MUA修飾電極ではDT、MU、BMUP修飾電極に比べ、測定した全ての領域で比較的速いTMBの電極反応が起こっていることがわかった。これは、TMBのプロトン付加脱離反応に必要なプロトン受容体 ( $\text{OH}^-$ ) または供給体 ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) が比較的容易に単分子膜中に入り込み、TMBのプロトン付加脱離反応が比較的速やかに行われるためであろう。TMBの速いプロトン付加脱離反応は、MUAの作り出すミクロな疎水性環境が比較的弱い (言いかえるとMUA膜のアルキル鎖の低い密度) ことに起因していると考えられる。MUAの低い疎水性の生じる原因として、嵩高いカルボキシル基の影響や図2-21に示すような、(1) 電極表面での、たとえば水素結合による二量体 (または多量体) 形成に由来する欠陥構造の形成 (図2-21：上)。(2) 電極表面へのカルボキシル基の吸着とリンスによる剥離に由来する欠陥構造 (図2-21：下) などが考えられる。こ

Table 1. Transfer coefficients,  $k_a$  and  $k_c$  for TMB in SAMs on Au at given pHs.

monolayer	pH	$1 - \alpha$	$\alpha$	$\alpha + (1 - \alpha)$	$k_a / \text{sec}^{-1}$	$k_c / \text{sec}^{-1}$
DT / Au	4.1	0.40	0.38	(0.78)	1.7	2.5
	6.7	0.38	0.67	(1.1)	0.90	1.6
	10.2	0.38	0.77	(1.2)	11	19
MU / Au	4.0	0.49	0.38	(0.87)	8.0	3.6
	7.1	0.30	0.64	(0.97)	4.9	3.7
	10.1	0.29	0.43	(0.72)	14	190
MUA / Au	3.9	0.32	0.38	(0.70)	11	7.3
	7.4	0.27	0.24	(0.51)	6.7	2.8
	10.2	0.42	0.53	(0.95)	8.8	11
BMUP / Au	4.0	0.54	0.25	(0.79)	<1.2	3.5
	7.1	0.25	0.28	(0.53)	<0.4	<0.4
	10.3	0.13	0.38	(0.51)	2.3	6.0

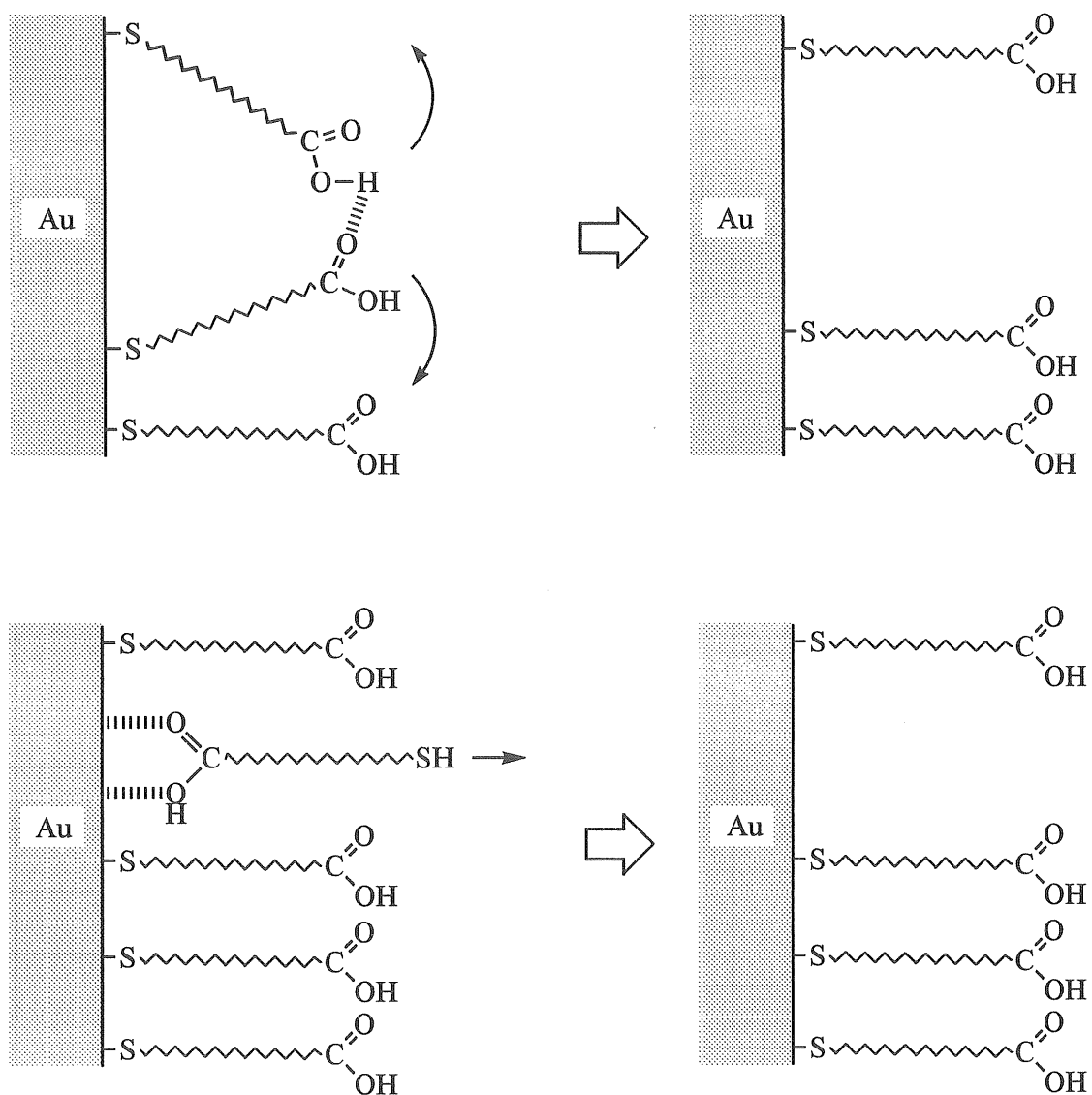


Figure 2- 21. Formation of a defect at a SAM of MUA on a Au electrode.



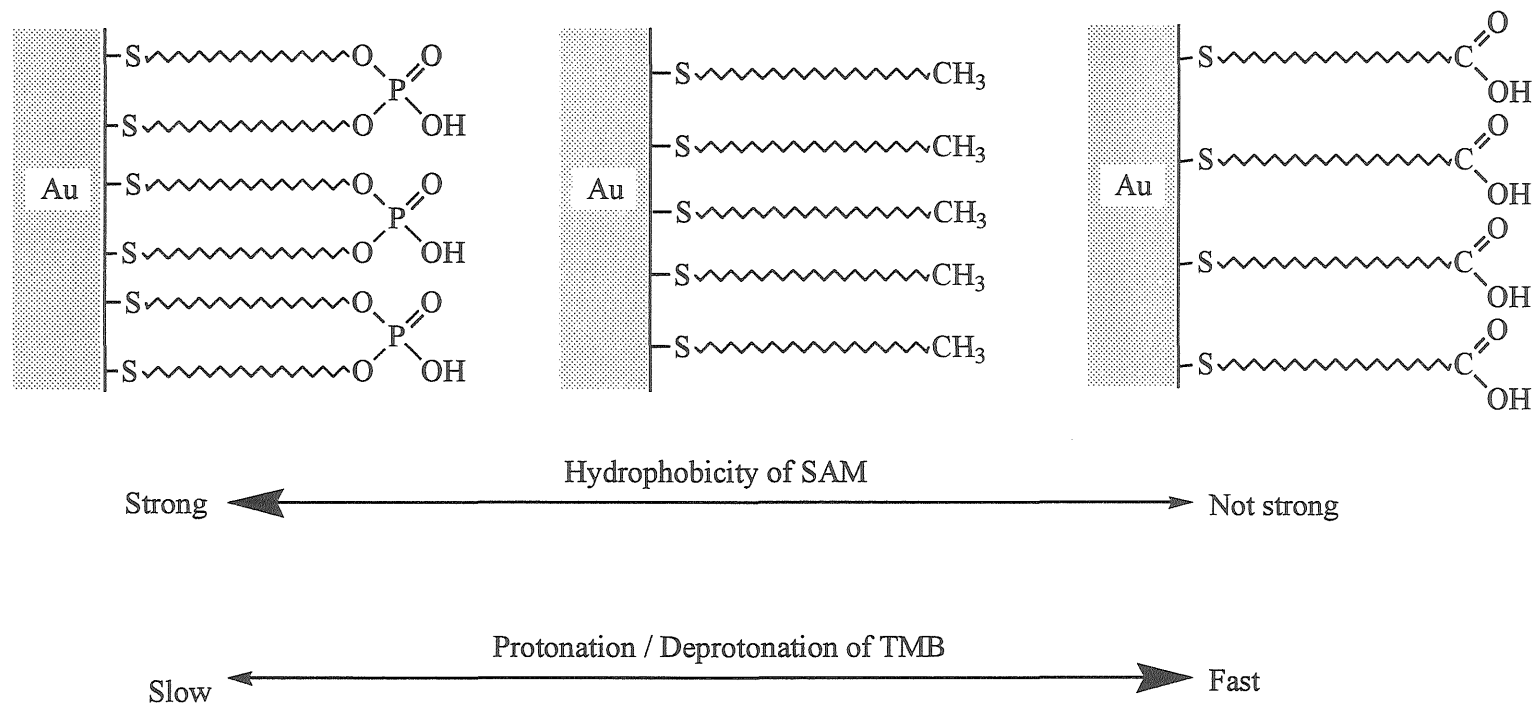


Figure 2-22. Comparison of hydrophobic microenvironment of SAMs on Au and protonation / deprotonation behavior of TMB in them.

こで、重要なことはMUAは比較した膜の中では疎水性が最も弱い、"interfacial buffer effect"を発現するには十分な疎水性場を形成することができるということである。

最も遅いTMBの電極反応速度定数が得られたのはBMUP修飾電極であった。これは測定を行った全てのpH領域でTMBのプロトン付加脱離反応が速やかに行われずに起因すると考えられる。BMUPは測定的全pH領域にわたり疎水性が高いことを示唆する。リン酸膜が高い疎水性を示す理由として、この化合物が他と異なり二本のアルキル鎖を有する脂質から形成されていることや、リン酸基の電極表面での水素結合の形成などを考えた。

動力学から見積もったSAMの作り出す電極上での疎水性場の強さとして図2-22のように、 $MUA < DT$ 、 $MU < BMUP$ の順列であることが示された。この結果は、2-3-4節で提案したSAMの疎水場の強さの順列と一致した。また、TMBの電極反応速度が特に中性領域で遅なり、TMBに対するプロトンの付加、脱離反応に律速されていることも示された。このプロトン律速はSAMの疎水場の影響により引き起こされていることもわかった。

#### 2-4. まとめ

本章では、BPよりも疎水性の高いTMB分子を設計・合成しレドックスプローブとして用いた。TMBをSAM中に取り込んだTMB固定単分子膜修飾電極では、電流値の減少がBPを用いた場合よりも非常に少なく、数時間の測定時間を要する実験が可能となった。作製した電極を用いてバルクのpH変化測定、掃引速度変化測定の両面からSAMが作るミクロな環境に対する考察を行うことができた。以上のように金電極上に形成された有機超薄膜を、レドックスプローブを用いて検討する手法は、SAMの評価方法として新しい方法であり本研究によりプローブを用いた評価方法の有用性が明らかにされた。

DT、MU修飾電極では、実測されたTMBの式量電位と計算より求められた理

論直線との良い一致が見られた。この結果は、TMBの存在するSAM中の見かけのpHとバルク溶液のpHが、この2つの膜では同じであることを示している。一方、SAMの末端にプロトン供給が可能なMUA、BMUP修飾電極を用いた測定では、中性領域でのTMBの実測された式量電位が理論直線からポジティブな電位のずれとして観測された。このことは、SAM中の水素イオン濃度環境がバルクとは明らかに異なり、バルクよりも高い水素イオン濃度に保たれていることを示している。SAM中に高い水素イオン濃度環境が作られるメカニズムとして末端官能基（カルボキシル基、リン酸基）による“interfacial buffer effect”を提唱した。このメカニズムおよび、バッファ効果は掃引速度変化測定による結果とのよい一致を示し、SAM中ではバルクとは異なった特殊な環境が作り出されていることが明らかになった。

広域バッファを加えた電解質水溶液中での測定を行うと、MUA修飾電極ではTMBの式量電位の理論直線からのずれが消失したが、BMUP修飾電極ではずれは保持された。この差はSAMが作る疎水場の強さ（膜密度）や、末端官能基のパッキングの違いに由来していると考えられる。MUA修飾電極を用いた結果から、末端官能基がTMBへのプロトン供給源（または受容源）として作用していることが証明できた。

$\Delta E$ 対pHプロットよりDT修飾電極とMU修飾電極は中性領域で大きな $\Delta E$ 値を示した。中性領域でTMBの電極反応速度が遅くなること、TMBの電極反応が化学反応（プロトン付加、脱離反応）に支配されていることが明らかになった。TMB保持膜としての機能しか持たないと考えられていたこれらSAMであっても、TMBの電極反応速度に影響を及ぼすことがわかった。 $\Delta E$ 値はBMUPが比較したSAM中で最も大きくSAMの作る電極上の疎水場の強さがMUA<DT、MU<BMUPの順列を見積もることができた。

掃引速度変化の結果得られたCVをもとに、 $E_p$  vs  $\log V$ をプロットした。DT修飾電極では、全てのpH領域で溶液中のTMBの電位と実測したTMBの式量電

位が一致した。MUAとBMUP修飾電極では、実測したTMBの式量電位が中性領域でのみ、溶液中での値よりもポジティブな電位へのずれが観測された。この結果はpH変化測定で得られた結果と矛盾ない結果であった。TMBの式量電位のポジティブ方向へのずれは遅い掃引速度領域でもはっきりと観測され、SAM中の見かけのpH（水素イオン濃度環境）とバルク溶液中でのpHが明確に異なっていることがpH変化測定からだけでなく動力的アプローチからも明らかになった。不均一速度定数の値から、MUA→DT（MU）→BMUPの順にTMBの電極反応速度が遅いことがわかった。この結果は $\Delta E$ 値での検討から見積もった電極上に形成されたSAMの疎水性の強さから説明できる。また、それぞれのSAMでは中性領域でTMBの電極反応速度が遅いことも明らかになり、TMBの反応が化学反応律速であることがこの結果からも証明された。これらの知見は、これまでに明らかにされていなかったSAMの作り出す電極上のミクロ環境に対して、有用な知見（特に疎水性、水素イオン濃度）を与えるものであると考えられる。また、ここで示したレドックスプローブを用いた電極上の有機超薄膜に対する評価方法は、SAM環境の評価の一般的手法としても用いることができる可能性が示された。

## 2-5. 参考文献

- 1) R. G. Nuzzo, D. L. Allara, *J. Am. Chem. Soc.*, 105, 4481 (1983).
- 2) A. Ulman, "An introduction to ultrathin organic films from Langmuir-Blodgett to self assembly", Academic Press, 1991, P 237.
- 3) J. D. Swalen, D. L. Allara, J. D. Andrade, E. A. Chandross, S. Caroff, J. Israelachvili, T. J. McCarthy, R. Murray, R. F. Pease, J. F. Rabolt, K. J. Wynne, H. Yu, *Langmuir*, 3, 932 (1987).
- 4) W. Fabianowski, L. C. Coyole, B. A. Weber, R. D. Granata, D. G. Castner, A. Sadownik, S. L. Regen, *Langmuir*, 5, 35 (1989).

- 5)C. D. Bain, E. B. Troughton, Y-T. Tao, J. Erall, G. M. Whitesides, R. G. Nuzzo, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 321 (1989).
- 6)I. Rubinstein, S. Steinberg, Y. Tor, A. Shanzer, J. Sagiv, *Nature*, **332**, 426 (1988).
- 7)N. Nakashima, Y. Takada, M. Kunitake, O. Manabe, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1990, 845.
- 8)C. A. Alves, E. L. Smith, M. D. Porter, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 1222 (1994).
- 9)S. J. Stranic, A. N. Parikh, D. L. Allara, P. S. Weiss, *J. Phys. Chem.*, **98**, 7636 (1994).
- 10)G. E. Poirier, M. J. Tarlov, *Langmuir*, **10**, 2853 (1994).
- 11)M. Sprik, E. Dalamarche, B. Michel, U. Rothlisberger, M. L. Klein, H. Wolf, H. Ringsdorf, *Langmuir*, **10**, 4116 (1994).
- 12)W. B. Caldwell, D. J. Campbell, K. Chen, B. R. Herr, C. A. Mirkin, A. Malic, M. K. Durbin, K. G. Hung, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 6071 (1995).
- 13)G. E. Poirier, E. D. Pylant, *Science*, **272**, 1145 (1996).
- 14)R. Heiz, J. P. Rabe, *Langmuir*, **11**, 506 (1995).
- 15)N. Nakashima, T. Taguchi, *Colloids Surfaces A : Physicochem. Eng. Aspects*, **103**, 159 (1995).
- 16)川棚浩二, 修士論文, 長崎大学, 長崎, 日本 (1992) .
- 17)出口米和, 学士論文, 長崎大学, 長崎, 日本 (1992) .
- 18)八幡吉成, 学士論文, 長崎大学, 長崎, 日本 (1989) .
- 19)田口俊之, 修士論文, 長崎大学, 長崎, 日本, (1993) .
- 20)M. Kunitake, K. Akiyoshi, K. Kawatana, N. Nakashima, O. Manabe, O. Manbe, *J. Electroanal. Chem.*, **292**, 277 (1990).
- 21)Y. Sato, M. Fujita, M. Mizutani, K. Uosaki, *J. Electroanal. Chem.*, **409**, 145 (1996).

- 22)大木道則, 大沢利昭, 田中元治, 千原秀明共著, " 化学大辞典", 第1版, 東京化学同人, 日本, 1989.
- 23)C. D. Bain, G. M. Whitesides, *Langmuir*, 5, 1370 (1989).
- 24)J. Wang, L. M. Frostman, M. D. Ward, *J. Phys. Chem.*, 96, 5224 (1992).
- 25)N. Nakashima, T. Taguchi, Y. Takada, K. Fujiio, M. Kunitake, O. Manabe, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 4, 232 (1991).
- 26)津川大介, 修士論文, 長崎大学, 長崎, 日本 (1992) .
- 27)H. G. Hong, T. E. Mallouk, *Langmuir*, 7, 2362 (1991).

### 3章 チオール単分子膜修飾電極を基礎とした、電極表面でのベクトル電子移動のpH制御

#### 3-1. 序

第2章では、金電極上に形成されたチオール単分子膜層が作るミクロな環境とバルク溶液の関係について（作られる疎水的環境の評価）の検討を行ってきた。また、チオール単分子膜の末端に置換された官能基（主にプロトン解離基）が単分子膜に固定化されたレドックス分子に対して与える影響も明らかにした。このような知見を基本に踏まえて、チオール単分子膜を素材にした修飾電極の機能化を行うことにより、より高度な機能を持つ修飾電極の開発が期待できる。

金電極上に形成された自己集合単分子膜層（SAM）は物理的または化学的な分子認識界面として作用することができる<sup>1) -10)</sup>。分子のサイズ、形、電荷、疎水性（あるいは親水性）が物理的な分子認識には重要な要素である。金電極上の単分子膜層は電荷を持つ無機分子（例えば、ヘキサシアノ鉄(III)酸カリウム、ルテニウム錯体など）と電極との直接的な電気化学反応をブロックすることができる。これと対比して、水溶性の有機酸化還元化合物は単分子膜層を透過し電極表面との直接的な電子移動反応を行う。

電子の整流的な流れ、すなわち、ベクトル電子移動反応が電気化学活性な自己集合単分子膜やL-B膜、または脂質二分子膜中に固定化された酸化還元活性分子を通して起こる事が報告されている。Creagerらは金上のオクタデカンチオールに化学結合したN-methyl-N'-octadecyl-4-4'-dipyridinium dibromide（メデイエーター分子）を通した溶液中のルテニウム錯体への一方通行的な電子移動を報告した<sup>11)</sup>。フラビンのL-B単分子膜から溶液中のチトクロムcへの一步通行的な電子移動は上山と磯田により報告されている<sup>12)</sup>。魚崎らは金上のフェロセンニルアルカンチオールの自己集合単分子膜から溶液中の鉄イオン（ $\text{Fe}^{2+/3}$ ）

+) へのベクトル電子移動反応を示した<sup>13)</sup>。國武、中嶋らは、オクタデシルメルカプタンで電極修飾を行い、バルク溶液中の $\beta$ -NADH分子から修飾単分子膜層中に固定化されたp-(4-vinylpyridyl)-N-(3,4-dihydroxybenzylidene)を介した電極方向への制御された電子移動<sup>14)</sup>や、 $\pi$ -共役により電気化学活性部位を延長したビオロゲン誘導体L-B膜修飾電極系での整流作用を持った電子移動<sup>15) 16)</sup>を報告している。Buttryらのグループは金電極上のビオロゲン類縁体SAMと溶液中の $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ の間のメデイエートされた電子移動の速度論的解釈を行った<sup>17)</sup>。

以上のような研究に対して、本研究では刺激に対して応答能を持つベクトル電子移動システム系のデザインと開発を行うことに着目した。このようなシステムに関する検討を行うことは、有機超薄膜を基礎とした整流作用（ベクトル電子移動）を持つ分子デバイスの開発のための基礎的なデータを与えると考えられる。近年、谷口らはオクタデカンチオール単分子膜中に固定化されたメルドラブルー修飾電極上で、ベクトル電子移動反応が電極に印加された電位に依存して制御されることを報告した<sup>18)</sup>。中嶋、増山らは、長鎖炭化水素鎖を持つフラビン誘導体からバルク溶液中のフェリシアンイオンへのベクトル電子移動を、L-B脂質二分子膜の結晶相から液晶相への相転移挙動を利用して制御できることを報告した<sup>19)</sup>。

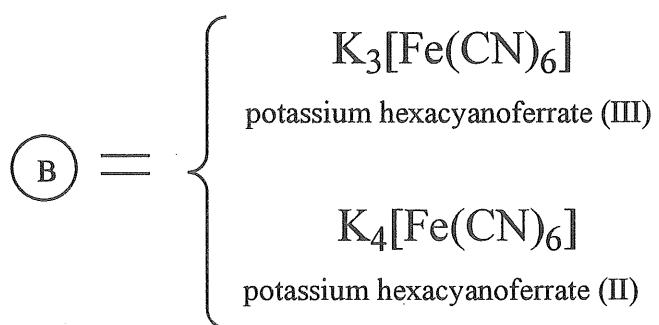
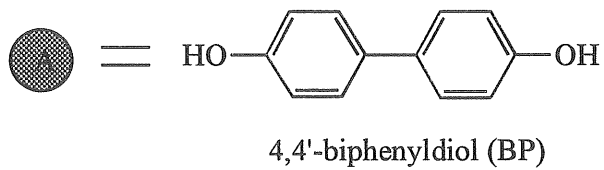
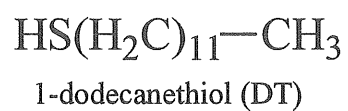
本章では金上の自己集合単分子膜層（SAM）がバルク中の分子を選択的に認識できることに基づいて、ベクトル電子移動反応系を構築すること、及びベクトル電子移動の方向性の刺激（pH変化）によるスイッチングを目的として検討を行った。

本章におけるベクトル電子移動のpHスイッチングに関する基本的な考え方を3-2節に示した。

### 3-2. ベクトル電子移動の理論



Table 1. Chemicals



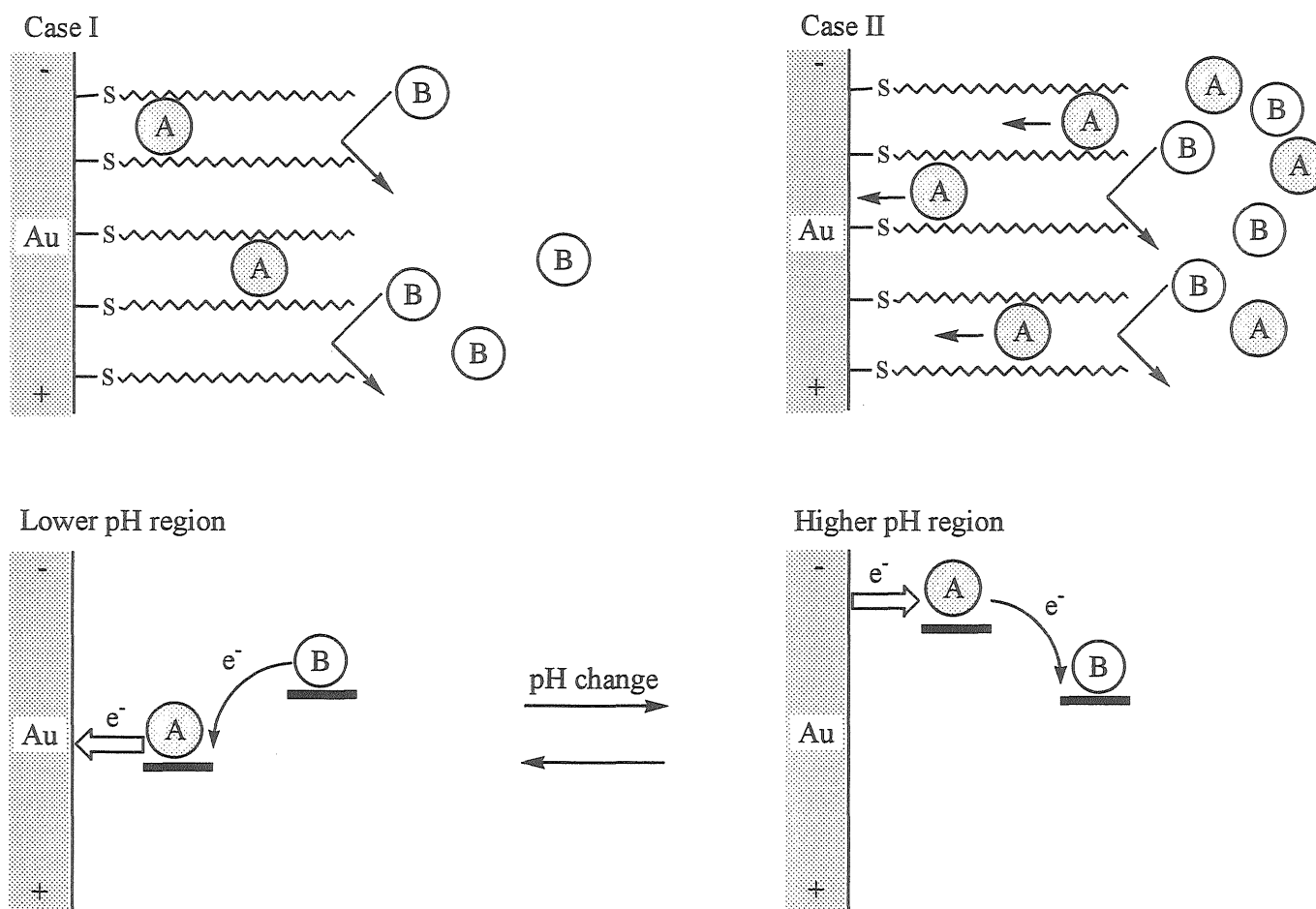


Figure 3-1. A schematic draw for molecular recognition at SAM of DT on Au (top), A is incorporated in SAM (Case I), A can penetrate into SAM (Case II) and pH-modulated vectorial electron transfer reactions (bottom).

図3-1にSAM修飾金電極上での分子の選択的認識能と、本章での目的としたベクトル電子移動反応のスイッチングについての概念図を示してある。金電極表面はチオール単分子膜 (SAM) で修飾されている。分子Aは酸化還元に伴うプロトンの移動を伴う、pH依存型の酸化還元分子を示している。分子Aは金上のSAM中に固定化されている (ケースI)、もしくはSAMを透過する (ケースII) ことができるために電極との直接的な電子移動反応を行うことができる。バルク溶液中に存在する分子Bは分子Aと比較して水溶性が高く、かつ金上のSAMのブロック能により、分子Bと電極との直接的な電子移動反応は起こらない。このような修飾電極系において、分子Aは電子伝達メディエーターとして作用し、分子Bは電子受容体 (もしくは供与体) として作用する。

分子Aの式量電位が分子Bと比較してネガティブな場合 (バルクのpHが高い場合)、AからBへのベクトル電子移動反応が起こると期待される。この方向の電子移動を本章ではアノードイックベクトル電子移動と呼ぶ。次に低pH領域では、Aの式量電位はBと比較してポジティブな電位へ移動する。ここでは逆方向のBからAへの電子移動の達成が予想される。この方向の電子移動をカソードイックベクトル電子移動として定義して呼ぶことにする。

本章では分子Aとして4,4'-ジヒドロキシビフェニル分子 (BP) を、分子Bとして $K_3[Fe(CN)_6]$ と $K_4[Fe(CN)_6]$ を用い、BPがSAMを透過し基質への電子伝達メディエーターとして作用するケースIIの場合のベクトル電子移動のスイッチング挙動に関する検討を行った。

### 3-3. 実験

#### 3-3-1. 試薬

用いた試薬は以下のようである。1-ドデカンチオール (以下DTと略記) (東京化成)、4,4'-ビフェニルジオール (以下BPと略記) (東京化成)、ヘキサシアノ鉄 (III) 酸カリウム (和光純薬、特級)、ヘキサシアノ鉄 (II) 酸四

カリウム三水和物（和光純薬、特級）、塩化カリウム（和光純薬、特級）、以上の試薬は市販品を精製なしにそのまま用いた。測定溶液の調製には純粋製造装置（Milli-Q plus, Millipore Ltd.）より得られた伝導率 $18\text{M}\Omega\text{cm}$ 以上の純水を、BPのストック溶液調製やDTの単分子膜層（以下SAMと略記）修飾に用いた浸漬溶液の溶媒には単蒸留したエタノールを用いた。

### 3-3-2. 測定溶液の調製

BPは水溶性が低いため、電気化学測定に用いたBPを含む電解質溶液は以下の手順で調製した。BPの単蒸留エタノール溶液（ $10\text{mmol dm}^{-3}$ ）を調製しストック溶液とした。ストック溶液よりマイクロシリンジで電解質水溶液に所定量をインジェクトしメスアップにより必要な濃度の測定溶液を調製した。

測定溶液のpHは濃度 $1\text{ M}$ に調製したHCl水溶液またはKOH水溶液をマイクロシリンジでインジェクトして調製した。溶液のpHはガラス電極式水素イオン濃度計TPX-90（東興化学研究所製）を用いて実測した。

### 3-3-3. 紫外-可視吸収スペクトル測定

BPは解離状態よりも非解離状態の方が水溶性が低いため、pH3に調製した水溶液にBPのストック溶液をマイクロシリンジでインジェクトし濃度を調製した。測定溶液はBPが空気により酸化されることを防止するために、窒素脱気を行いながらスペクトル変化を追跡した。

紫外-可視吸収スペクトル測定はShimadzu MULTIPURPOSE RECORDING SPECTROPHOTOMETER MPS-2000または HITACHI Spectrophotometer U3000を用いて行った。

### 3-3-4. 電気化学測定

金ディスク電極（BAS社製、表面積 $2.01\text{mm}^2$ ）を $1\mu\text{m}$ のアルミナ懸濁液で金

表面が鏡面になるまで琢磨後、希硝酸 ( $1\text{ mmol dm}^{-3}$ ) 中で超音波処理して未修飾の作用極として用いた。前処理した電極を  $1\text{ mmol dm}^{-3}$  の DT のエタノール溶液に10分間浸漬した後、エタノールで洗浄し、DT膜修飾電極を作製した。

電気化学測定には3極式の電気化学測定セルを使用し、測定溶液を窒素で充分脱気後、窒素雰囲気下で測定を行った。参照極に飽和カロメル電極 (SCE)、対極に白金板をそれぞれ用いた。

測定はElectrochemical Analyzer BAS100B (Bioanalytical Systems, Co.) または簡易型のポテンシオスタット POLARIZATION UNIT PS-06 (TOHO TECHNICAL RESEARCH) で行った。溶液のpHはガラス電極式水素イオン濃度計TPX-90 (東興化学研究所製) を用いて実測した。

### 3-4. 結果及び考察

#### 3-4-1. 電解質水溶液への4,4'-ビフェニルジオール (BP) の溶解性

BPの最適な濃度を決定するため電解質水溶液中への溶解性の測定を行った。図3-2はBP添加による紫外-可視吸収スペクトルの変化を示している。BP濃度  $100\text{ }\mu\text{ mol dm}^{-3}$  程度までは260nmに極大吸収を持つシャープなスペクトルを示している。一方、 $100\text{ }\mu\text{ mol dm}^{-3}$  以上ではBP濃度が大きくなるに従い、ピークはブロードになった。図3-2より260nmの吸光度を求めてBPの濃度に対して図3-3にプロットした。図3-3より、水溶液中のBP濃度と吸光度の間に直線関係が成り立つのは、BP濃度が  $70\text{ }\mu\text{ mol dm}^{-3}$  程度までであり、それ以上の濃度では直線関係からのずれが生じた。このずれは、BPのダイマーの形成に由来するのではないかと推論される。

以上の結果より電気化学測定は、BPの濃度  $50\text{ }\mu\text{ mol dm}^{-3}$  のもとで行った。

#### 3-4-2. BP、 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 、 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ の式量電位の決定

図3-4はpH3とpH11の領域におけるBP  $50\text{ }\mu\text{ mol dm}^{-3}$  存在下での裸の金電極を

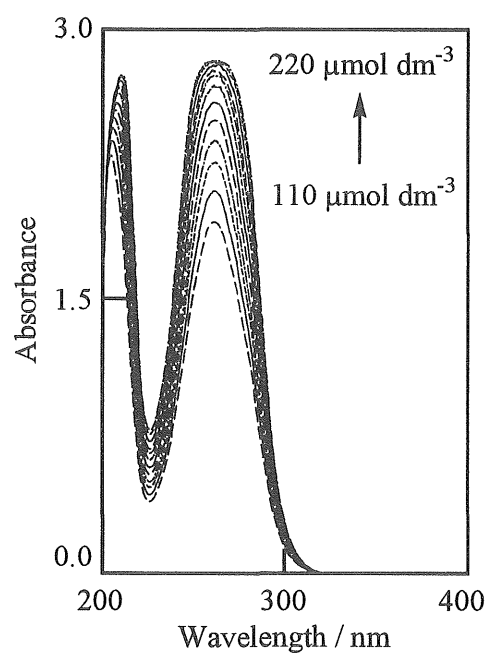
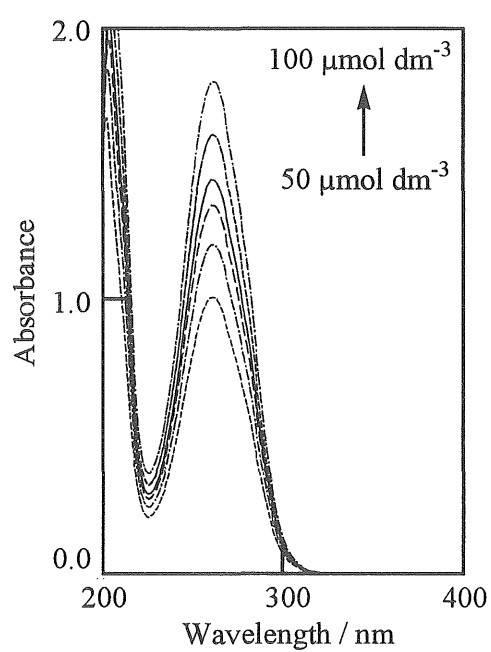
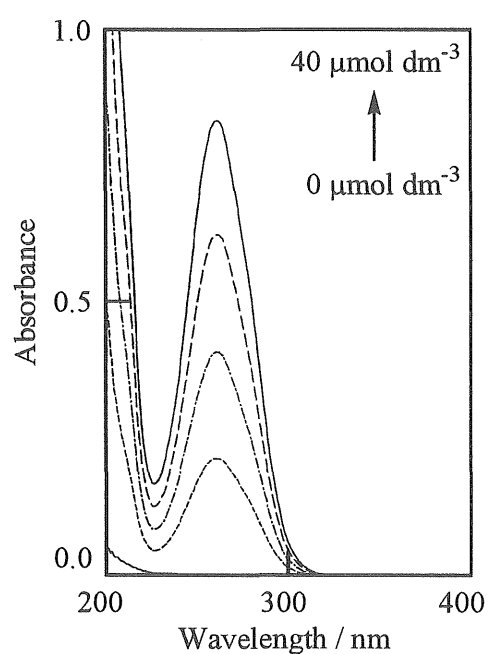


Figure 3-2. UV-vis spectra of BP in an aqueous solution ( $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  KCl, pH 3.1). Temperature:  $25^\circ\text{C}$ .

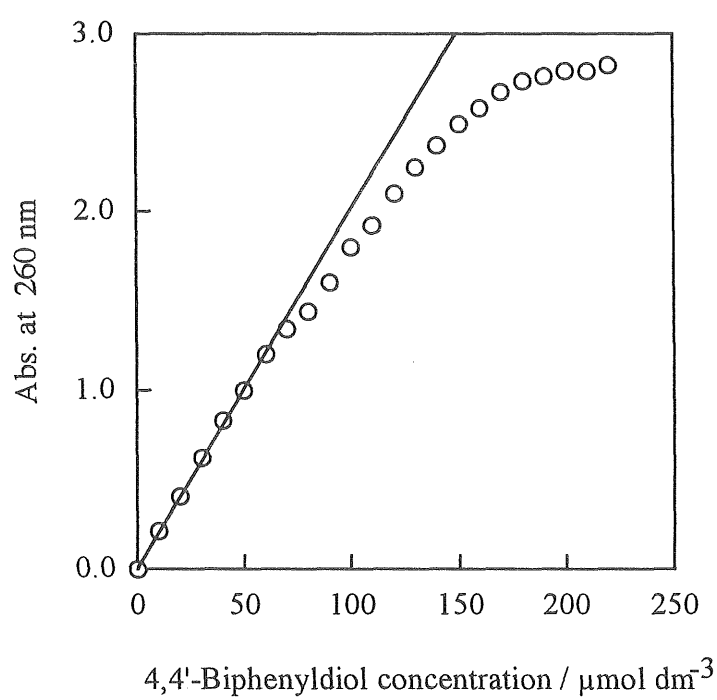


Figure 3-3. Absorbance of BP at 260 nm at pH3.1.  
Temperature: 25 °C.

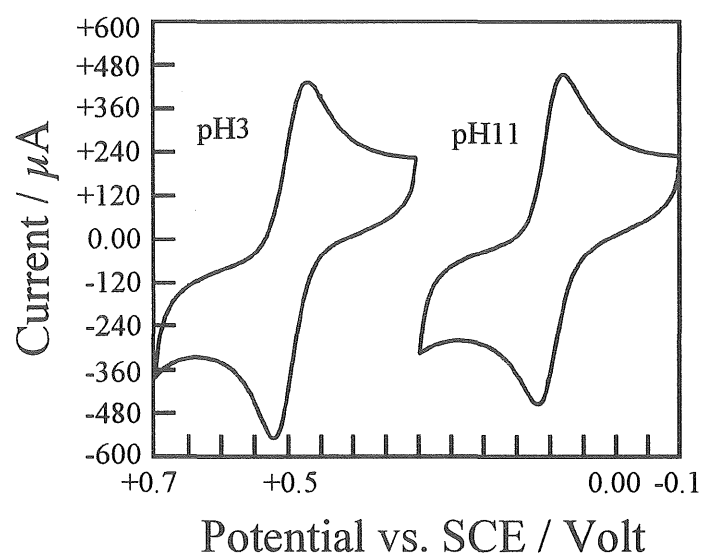


Figure 3-4. Cyclic voltammograms of BP ( $50 \mu\text{mol dm}^{-3}$ ) at a bare gold electrode in pH3 and pH11 aqueous solution containing  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  KCl. Sweep rate:  $50 \text{ mV/s}$ . Temperature:  $25^\circ\text{C}$ .



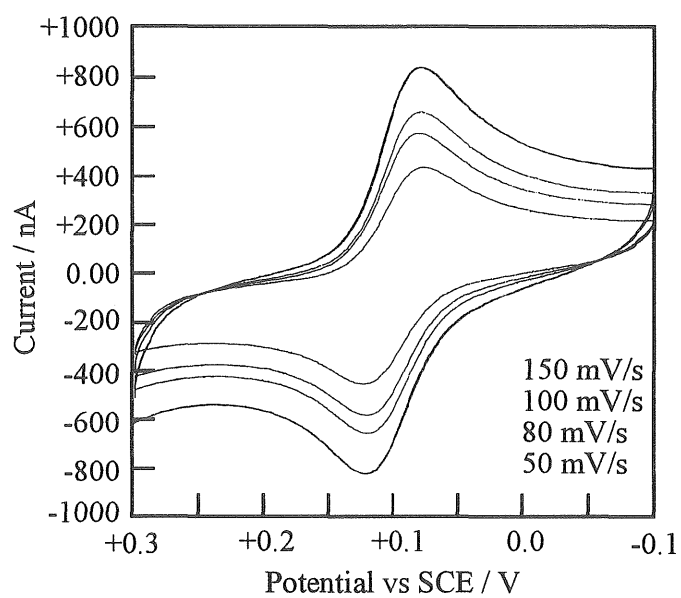
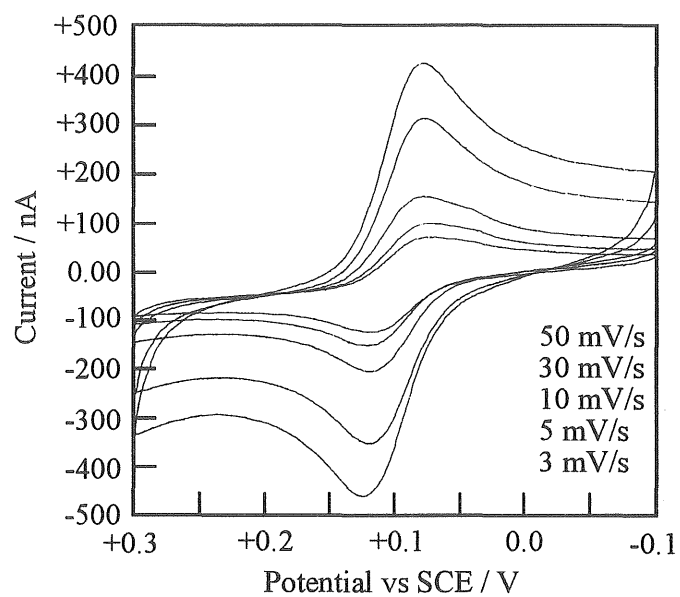


Figure 3-5. Cyclic voltammograms of BP ( $50 \mu\text{mol dm}^{-3}$ ) at a bare gold electrode in pH11 aqueous solution containing  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  KCl. Temperature:  $25^\circ\text{C}$ .

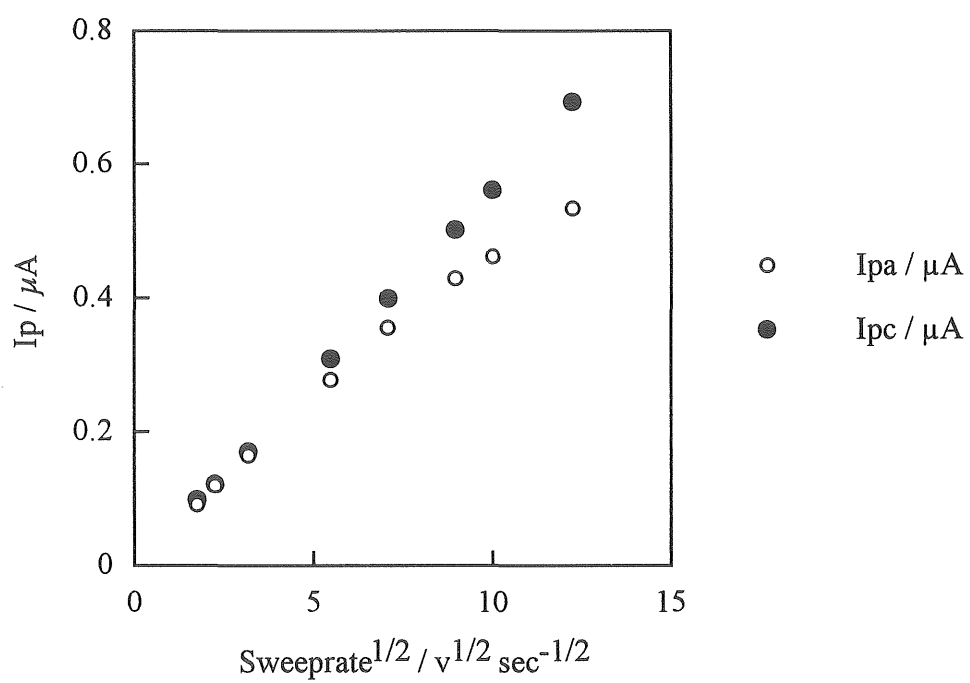
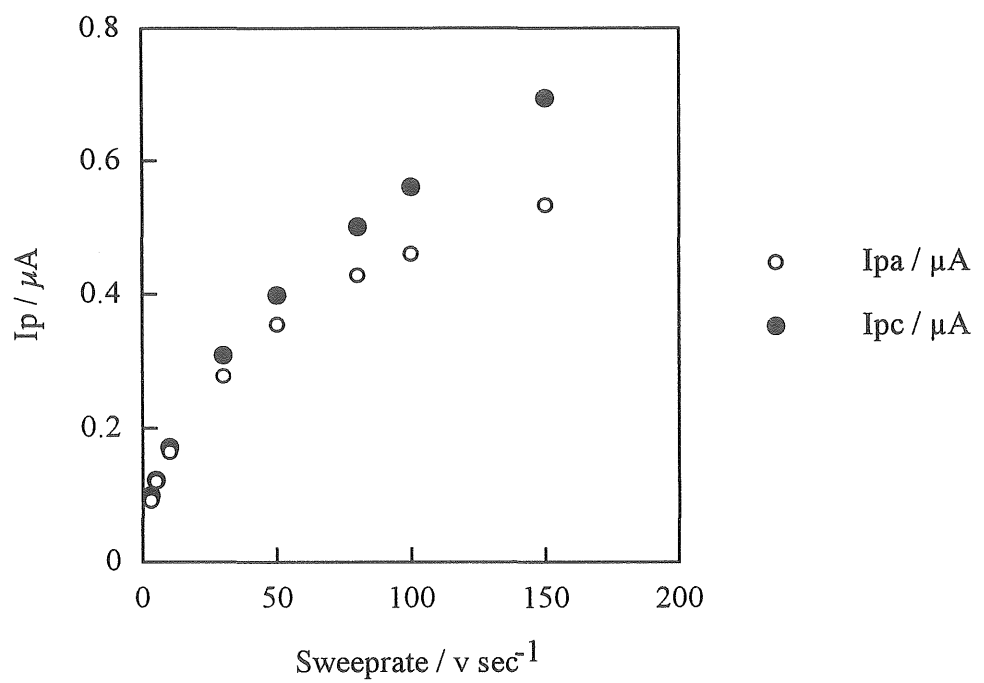


Figure 3-6.  $I_p$  vs  $v$  or  $v^{1/2}$  plots of BP ( $50 \mu\text{mol dm}^{-3}$ ) at a bare gold electrode.

用いた場合のサイクリックボルタモグラム（以下CVと略記する）を示している。溶液のpHに依存した、BP由来の酸化還元応答が得られた。BPのようなプロトン関与型のレドックス分子の式量電位は、ネルンストの式より式（1）で与えられる。

$$E^0' = E^0 - 0.029m\text{pH} \quad (1)$$

ここで $E^0'$ は電極の標準酸化還元電位であり $m$ は電気化学反応に参与するプロトン数を表す。図3-4より求められたBPの式量電位はそれぞれ、pH3で493.5 vs. SCE/mV、pH11で98.5 vs. SCE/mVであった。このpH領域ではpHユニットあたり約49.4 mVが示され、式（1）より求められる理論値とは一致しなかった。この不一致は、選択したpH領域が2プロトン関与の酸化還元と1プロトン関与の酸化還元領域にまたがっていたためだと考えられる。BPの $\text{p}K_{a1}=10.41$ 、 $\text{p}K_{a2}=11.70^{20)}$ からもこの考えは支持される。

同様に未修飾電極を用いて求めた $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ の式量電位は167.5 vs. SCE/mVであり、BPのpH変化に伴う酸化還元電位の間に位置していることがわかった。

図3-5はpH11の領域での掃引速度変化測定を行ったときのCVを示している。BPの酸化還元に由来する1対の応答が得られた。図3-6にピーク電流値の掃引速度依存性を示した。図3-6より、ピーク電流値は掃引速度の1/2乗に対してよい直線関係を持っていることがわかった。また、測定に用いた電極のフィルムトランスファー測定を行ったところ、BP由来の酸化還元応答は得られなかった。これらの結果より、電極反応はBP（溶液種）の拡散に支配され、電極上へのBPの物理的な吸着は生じていないことがわかった。

### 3-4-3. 1-ドデカンチオール（DT）膜修飾電極上での分子の透過特性

図3-7はDTのエタノール溶液に10分浸漬して修飾したDT/Au電極上での、 $2\text{mmol dm}^{-3}$ の $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ または $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ を含む電解質水溶液中でのCVを示し

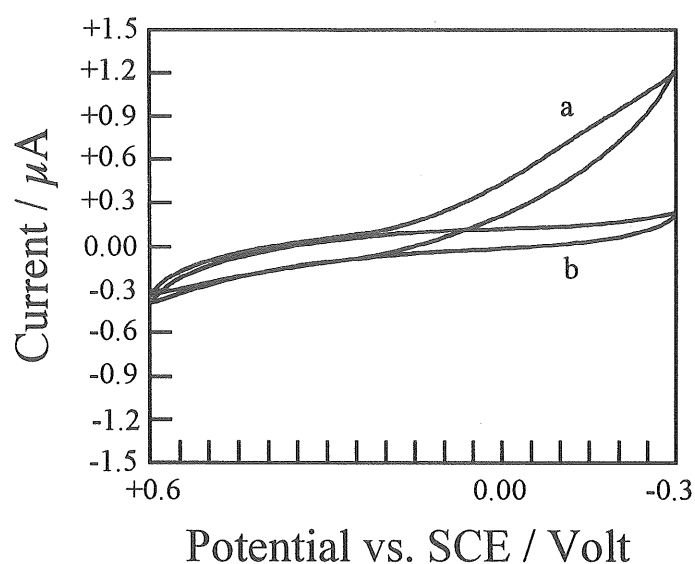


Figure 3-7. Cyclic voltammograms at a 10 min-dipped DT / Au electrode in the presence of  $2 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  (a) and  $2 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  (b). Sweep rate: 50 mV/s. Temperature: 25 °C.

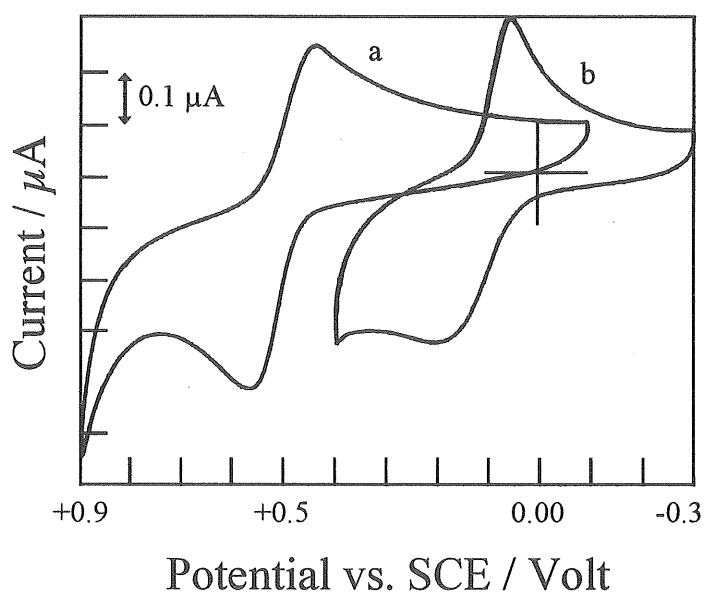


Figure 3-8. Cyclic voltammograms at a 10 min-dipped DT / Au electrode in the presence of BP ( $50 \mu\text{mol dm}^{-3}$ ) in pH 3.0 (a) and pH 11.0 (b). Sweep rate: 50 mV/s. Temperature: 25 °C.

ている。測定したpH領域（pH3–11）で金電極上のSAMは $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ または $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ と電極との直接電子移動反応を妨げており、電極反応のバリエーションとして作用していることをこの実験により確認した。

同様の手法で作製したDTのSAM修飾電極を用いて、 $50 \mu\text{mol dm}^{-3}$ のBPのみを含む電解質溶液中でのCV測定を行うと、図3–8に見られるようにそれぞれのpHにおいてBP由来の酸化還元応答が得られた。BPが単分子膜層を電極表面まで透過し、直接的な電極との電子移動反応を行ってゐることを示している。また、この時の電流値を裸の金電極の場合と比較すると約60%であり、単分子膜の影響によりBPの電極反応が制限されていることを示していた。

修飾電極系で掃引速度変化測定を行った時のCVおよびピーク電流値のプロットを図3–9と図3–10にそれぞれ示した。ピーク電流値は図3–10にプロットしたように掃引速度または掃引速度の1/2乗いずれとも良好な直線関係を示さなかった。この結果は、SAMの存在によりBPに拡散支配の分子と、吸着支配の分子の二種類の状態が生じているためであると考察した。同様の結果が、SAM修飾金電極と溶液中の色素を用いた相樂らの実験結果においても報告されている<sup>21)</sup>。

DTの表面被覆率が分子の透過に与える影響を調べることは重要であると考えられる。これを確かめるために電極浸漬時間変化がBPの透過に与える影響を調べた。図3–11よりDTのエタノール溶液に長時間（>60分）浸漬したAu/C12SH電極は、BPと電極表面の直接的な電子移動反応をブロックすることがわかった。従って長時間修飾を行った電極での実験は、ここでの研究目的に合わない。以下の実験ではすべて、10分間浸漬による修飾電極を用いた。

水晶振動子マイクロバランス法（QCM法）を用いた研究より、チオール単分子膜がほぼ飽和吸着に達するには200分程度の時間が必要であると報告されている<sup>22)</sup>。本実験で選択した10分修飾電極では、吸着量が時間に大きく依存する領域であり、実験誤差が心配されたが実験の再現性は良好であった。

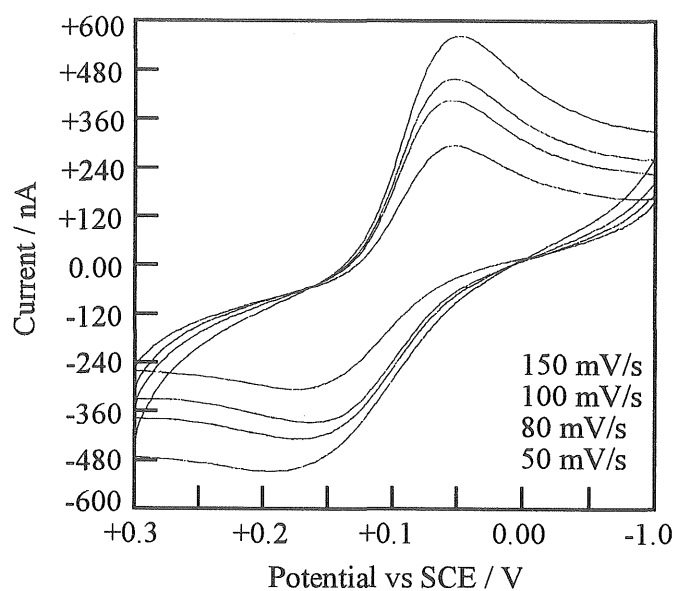
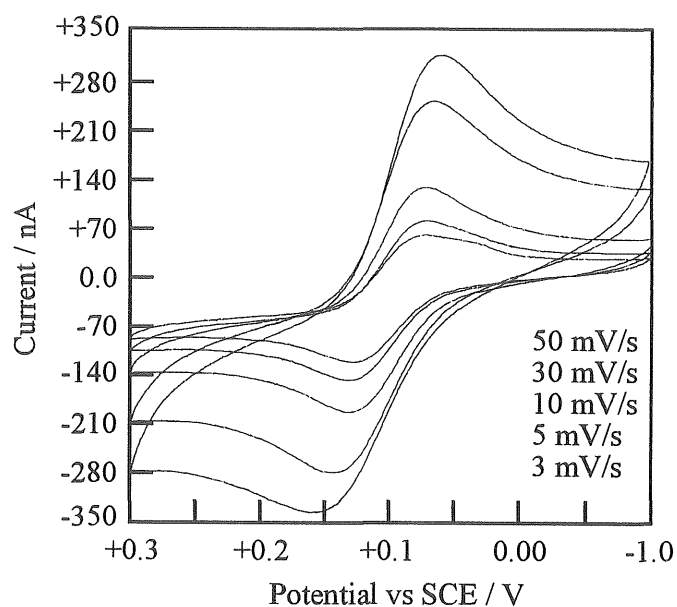


Figure 3-9. Cyclic voltammograms at a 10 min-dipped DT / Au electrode in the presence of BP ( $50 \mu\text{mol dm}^{-3}$ ) in pH 11.0 aqueous solution containing  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  KCl. Temperature:  $25^\circ\text{C}$ .

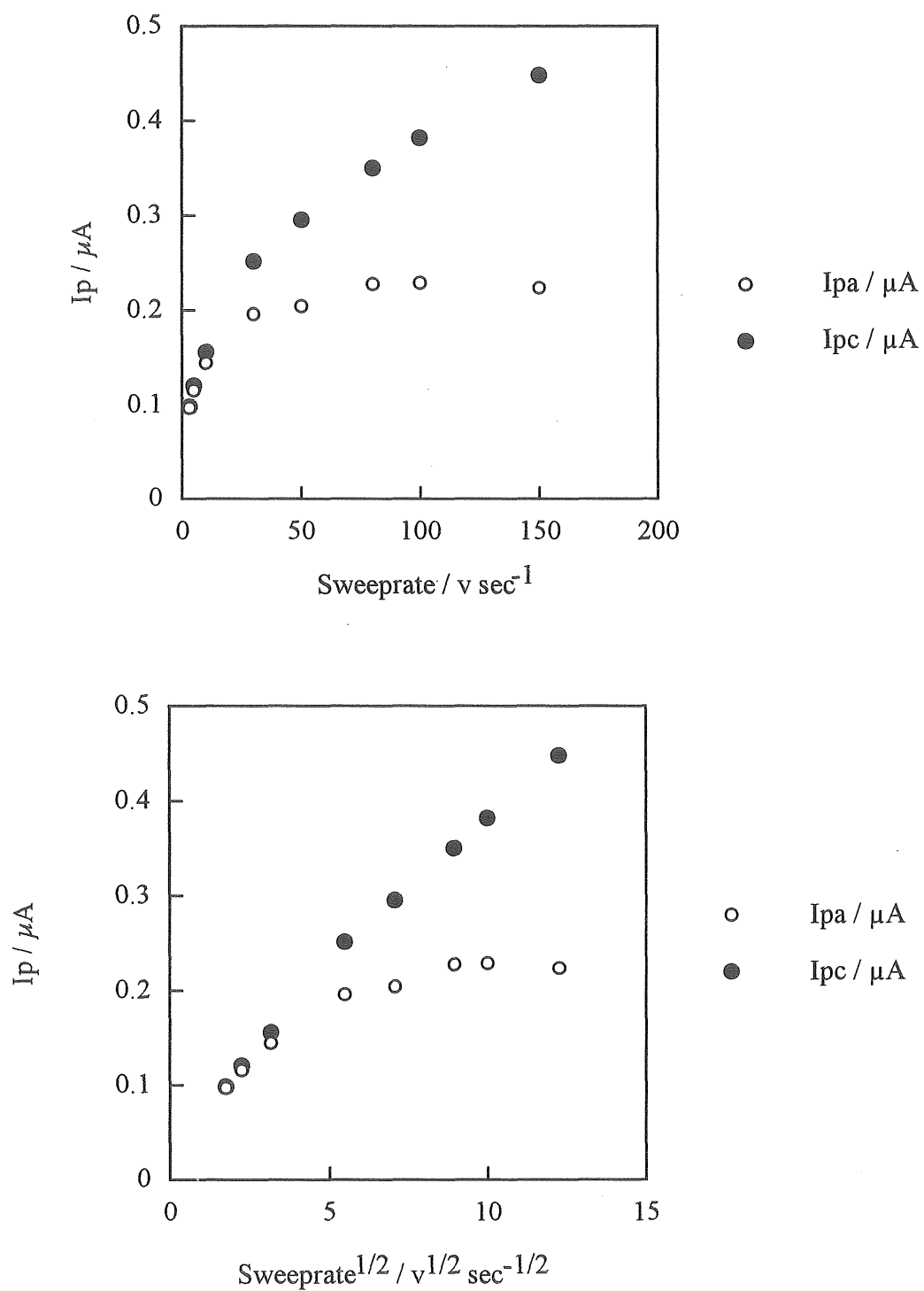


Figure 3-10.  $I_p$  vs  $v$  or  $v^{1/2}$  plots of BP ( $50 \mu\text{mol dm}^{-3}$ ) at a 10 min.-dipped DT / Au electrode.

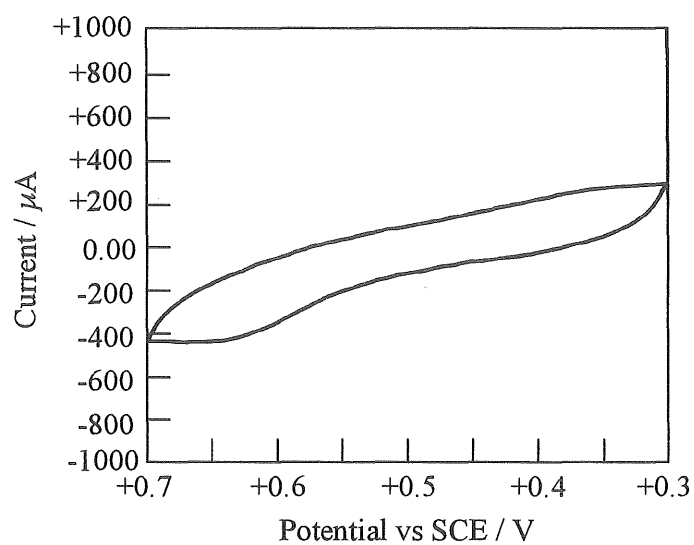


Figure 3-11. Cyclic voltammograms at a 30 min-dipped DT / Au electrode in the presence of BP ( $50 \mu\text{mol dm}^{-3}$ ) in pH11.0 aqueous solution containing  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  KCl. Sweep rate: 50 mV/s. Temperature: 25 °C.



以上より、DT/Au金電極と、BP、 $K_3[Fe(CN)_6]$ 、 $K_4[Fe(CN)_6]$ の組み合わせがpH制御されたベクトル電子移動系の構築に必要な条件を充分満たしていると判断した。

#### 3-4-4. ベクトル電子移動に与える $K_3[Fe(CN)_6]$ 、 $K_4[Fe(CN)_6]$ の濃度の影響

図3-12はDT/Au電極系でのBP $50\mu\text{mol dm}^{-3}$ 存在下、pH3溶液中での $K_4[Fe(CN)_6]$ 添加の影響を示している。3-4-2節において、未修飾電極で実測された $K_4[Fe(CN)_6]$ とBPの式量電位の電位差は386mVであった。図3-12より $K_4[Fe(CN)_6]$ の添加量が増加するに従い+0.58V付近の酸化ピーク電流値の増加と+0.45V付近の還元ピーク電流値の減少を引き起こしていることが観測された。この結果は修飾電極上で、BPをメディエーターとした $K_4[Fe(CN)_6] \rightarrow BP \rightarrow$ 電極方向へのカソードイックベクトル電子移動が起こっていることを示している。

$K_4[Fe(CN)_6]$ 添加が大きくなるに連れて0.0と+0.3V付近にわずかに、還元/酸化電流が観測された。この電流は、 $K_4[Fe(CN)_6]$ の電極との直接電子移動反応によるものと考えられる。DTが作るSAM中へのBPの侵入が膜配向の乱れを引き起こし、その結果 $K_4[Fe(CN)_6]$ のSAMによるブロック能の低下を引き起こしているのではないかと考えた。3,5,3',5'-テトラメチル-4,4'-ジヒドロキシビフェニル(TMB)をメディエーターに用い、オクタデシルメルカプタン膜中に固定化した電極上におけるベクトル電子移動挙動についての検討を行った際、同様の膜の配向の乱れに起因した $K_4[Fe(CN)_6]$ イオンのブロック能の低下が顕著に観測された。

高pH領域ではBPと $K_3[Fe(CN)_6]$ の電子移動反応は69mVのダウンヒルでありベクトル電子移動は逆転してアノードイックベクトル電子移動反応になると予測される。測定の結果を図3-13に示した。 $K_3[Fe(CN)_6]$ の添加による酸化電流値の減少が観測された。しかしながら、ここでは、還元電流値の増加はそれほど顕著には認められなかった。これは $K_3[Fe(CN)_6]$ とBPの式量電位の電位差が

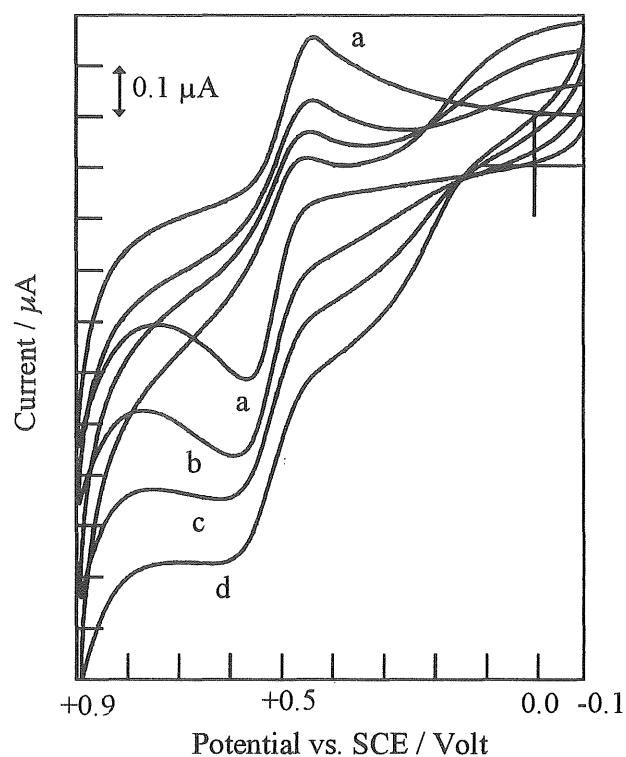


Figure 3-12. Influence of  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  addition on cyclic voltammograms at a 10 min-dipped DT / Au electrode in pH 3 aqueous solution containing  $50 \mu\text{mol dm}^{-3}$  BP,  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  and  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  KCl. Concentration of  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  are :  $0 \text{ mmol dm}^{-3}$  (a),  $0.1 \text{ mmol dm}^{-3}$  (b),  $0.2 \text{ mmol dm}^{-3}$  (c) and  $0.3 \text{ mmol dm}^{-3}$  (d). Sweep rate:  $50 \text{ mV/s}$ . Temperature:  $25^\circ\text{C}$ .

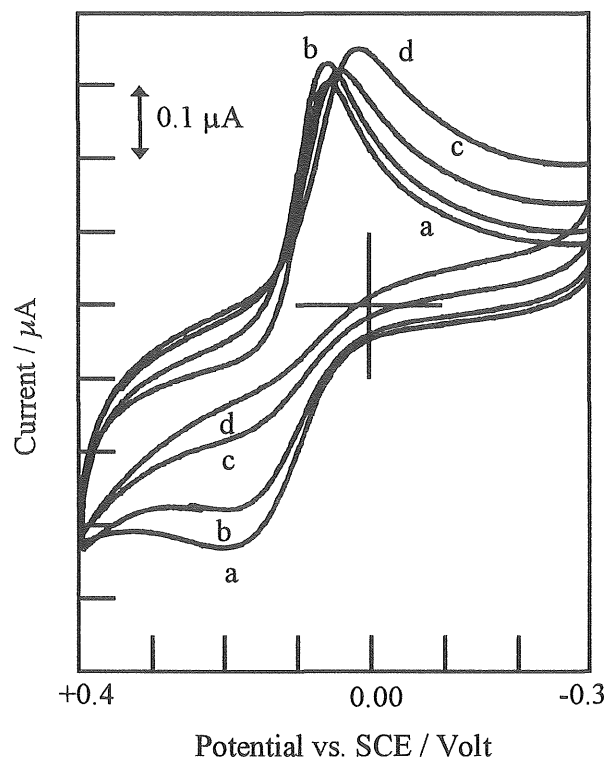


Figure 3-13. Influence of  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  addition on cyclic voltammograms at a 10 min-dipped DT / Au electrode in pH 11 aqueous solution containing  $50 \mu\text{mol dm}^{-3}$  BP,  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  and  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  KCl. Concentration of  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  are :  $0 \text{ mmol dm}^{-3}$  (a),  $0.1 \text{ mmol dm}^{-3}$  (b),  $0.2 \text{ mmol dm}^{-3}$  (c) and  $0.3 \text{ mmol dm}^{-3}$  (d). Sweep rate:  $50 \text{ mV/s}$ . Temperature:  $25^\circ\text{C}$ .

69mVと小さく ( $K_4[Fe(CN)_6]$ とBPでは386mV)、高効率なベクトル電子移動が起こらなかったことに原因があるのではないかと推測した。

本節の検討より、DT/Au電極上でアノードイックベクトル電子移動とカソードイックベクトル電子移動反応両方が観測され、pHによる電子移動反応のスイッチングの可能性が示された。

#### 3-4-5. ベクトル電子移動方向のpHによるスイッチング

アノードとカソードベクトル電子移動反応の方向制御（スイッチング）を行った時の結果のCVを図3-14に示した。溶液中にはBPと $K_3[Fe(CN)_6]$ 、 $K_4[Fe(CN)_6]$ の3成分が含まれている。pHの変化に依存してBPの式量電位が溶液中のイオンの電位を挟んで変化する。その結果、pH3.0では非対称なBPの酸化電流応答のみが観測された。pHを変化させるだけでBPを介したベクトル電子移動の方向が逆転し、pH9ではBPの酸化応答は観測されず、還元応答のみが観測された。類似したベクトル電子移動のpHスイッチングの結果がpH3からpH11への変化においても観測された。ここでのpHによるベクトル電子移動反応のスイッチングメカニズムを図3-15に示した。

pH3では $K_4[Fe(CN)_6]$ の電位よりもBPの式量電位がポジティブなため電極上で $K_4[Fe(CN)_6] \rightarrow BP$ （酸化体） $\rightarrow$ 電極方向への電子移動が達成された結果、BPの酸化ピークのみが観測される。逆に $BP \rightarrow K_4[Fe(CN)_6]$ 方向への電子移動はアップヒルな反応になるため起こらず、BPの還元応答は観測されなくなる。また、 $K_4[Fe(CN)_6]/K_3[Fe(CN)_6]$ の電極との直接的な電子移動反応はSAMによりブロックされるため観測されない。pHを9（または11）に変化すると、BPの式量電位が $K_3[Fe(CN)_6]$ よりもネガティブな電位へシフトするため、ベクトル電子移動方向がpHスイッチングされ、その結果電極 $\rightarrow BP$ （還元体） $\rightarrow K_3[Fe(CN)_6]$ 方向への電子移動が観測される。

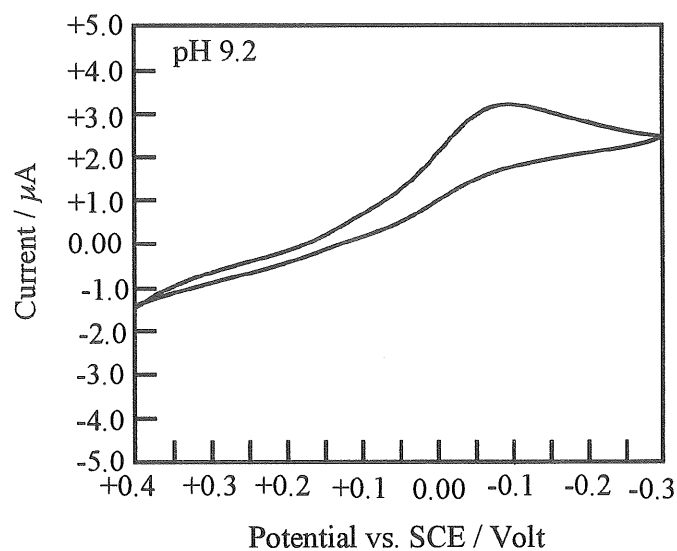
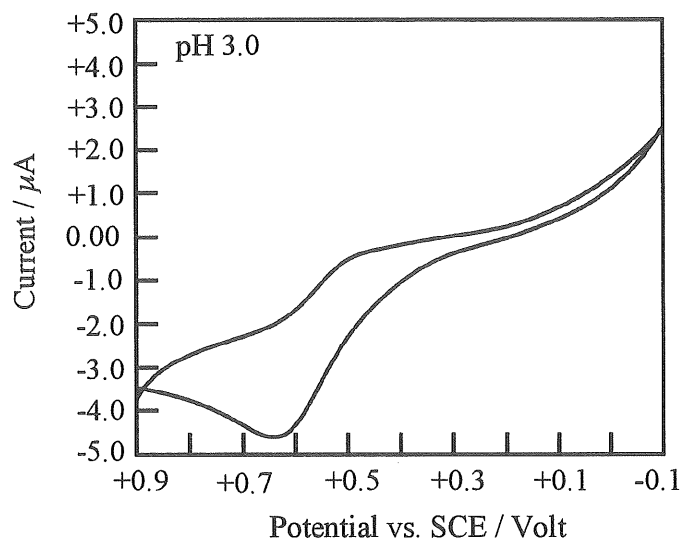


Figure 3-14. Cyclic voltammograms at a 10 min-dipped DT / Au electrode in the presence of  $50 \mu\text{mol dm}^{-3}$  BP,  $2 \text{ mmol dm}^{-3}$   $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  and  $2 \text{ mmol dm}^{-3}$   $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  in pH 3.0 and pH 9.2 aqueous solution ( $\text{KCl}$ ,  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$ ). Sweep rate:  $50 \text{ mV/s}$ . Temperature:  $25^\circ\text{C}$ .

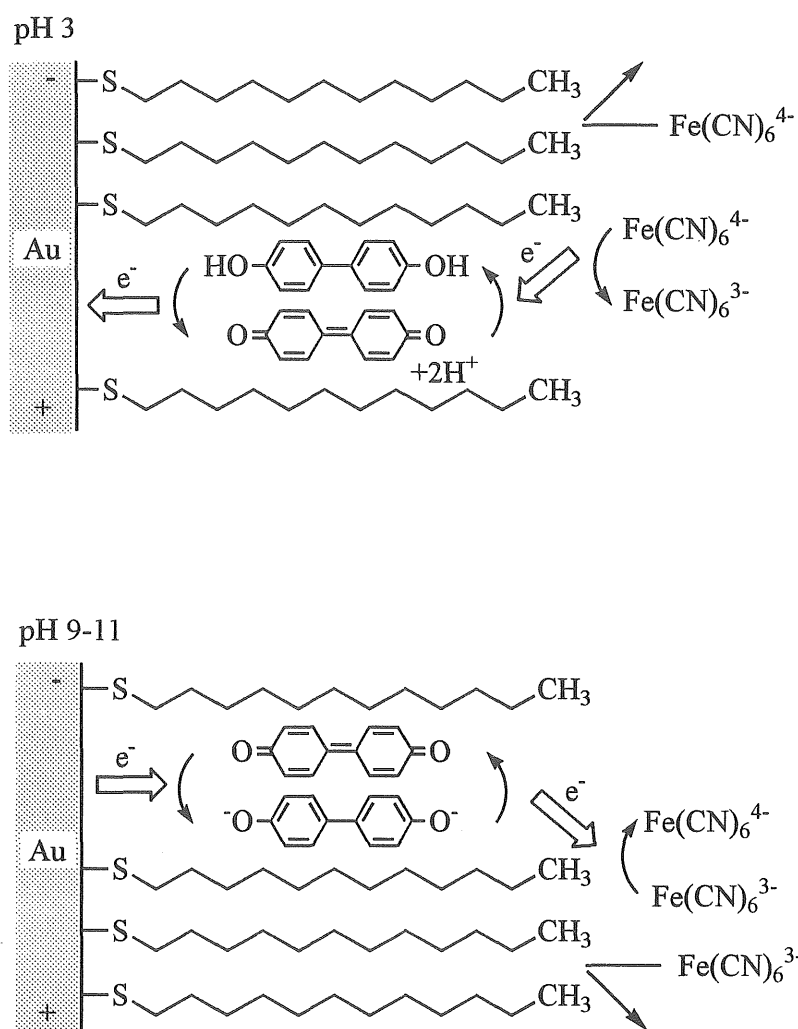


Figure 3-15. A schematic illustration for the pH-modulated vectorial electron transfer reactions

### 3-5. まとめ

本章の結果をまとめると、SAM形成分子としてDTを用い、希薄溶液から短時間で修飾したDT/Au修飾電極は、バルク中の有機分子であるBPの透過能を有し、錯体である $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ イオンの電極反応をブロックした。ここで設計した電極を用いると電極表面とバルク中に存在する $K_3[Fe(CN)_6]$ または $K_4[Fe(CN)_6]$ 間で、単分子膜透過性を持つBPをメディエーターとしてベクトル電子移動（一方通行に制御された電子の流れ）が達成された。pH依存型のBPを用いて、ベクトル電子移動反応の方向を、バルクのpHを変化させるだけでスイッチングできた。今後、この結果を踏まえた電極系で、整流作用を持つ電子移動反応の制御を基礎においた、機能性のSAM修飾分子デバイスを構築し新たな応用が広がることが期待できる。例えば、光によるバルクのpH変化。それにとともなうベクトル電子移動の逆転などが考えられる。

### 3-5. 参考文献

- 1)中嶋，相樂，國武，本庄，1993年電気化学秋期大会予稿集，1B29（1993）。
- 2)中嶋，相樂，本庄，日本化学会第67回春季大会予稿，1L517（1994）。
- 3)K. Odashima, M. Sugawara, Y. Umezawa, *Trends Anal. Chem.*, 10, 207 (1991).
- 4)S. Steinberg, I. Rubinsten, *Langmuir*, 8, 1183 (1992).
- 5)R. Bilewicz, M. Majda, *J. Am. Chem. Soc.*, 113, 5464 (1991).
- 6)K. D. Schierbaum, T. Weiss, E. U. T. van Velzen, J. F. J. Engbersen, D. N. Reihoudt, W. Gopel, *Science*, 256, 232 (1994).
- 7)R. M. Crooks, O. Chailapakul, C. B. Ross, L. Sun, J. K. Schoer, ' Interfacial Design and Chemical Sensing ', ACS Symp. Ser. 561, T. E/ Mallouk, D. J. Harrison (Eds), Amer. Chem. Soc., Washington, D. C., 1994, p. 104.
- 8)N. Nakashima, T. Taguchi, Y. Takada, K. Fujio, M. Kunitake, O. Manabe, *J. Chem. Soc., Chem. Commun* 1991, 232.

- 9)N. Nakashima, T. Taguchi, ' Interfacial Design and Chemical Sensing ', ACS Symp. Ser. 561, T. E. Mallouk, D. J. Harrison Eds), Amer. Chem. Soc., Washington, DC, 1994. p145.
- 10)N. Nakashima, T. Taguchi, Colloids Surfaces A : Physicochem. Eng. Aspects, 103, 159 (1995).
- 11)S. E. Creager, D. M. Collard, M. A. Fox, *Langmuir*, 6, 1617 (1990).
- 12)S. Ueyama, S. Isoda, *J. Electroanal. Chem.*, 310, 281 (1991).
- 13)K. Uosaki, Y. Sato, H. Kita, *Electrochem. Acta.*, 36, 1799 (1991).
- 14)M. Kunitake, K. Akiyoshi, K. Kawatana, N. Nakashima, O. Manabe, *J. Electroanal. Chem.*, 292, 277 (1990).
- 15)M. Kunitake, K. Nasu, O. Manabe, N. Nakashima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 67, 375 (1994).
- 16)M. Kunitake, K. Nasu, Y. Narikiyo, O. Manabe, N. Nkshima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 68, 2497 (1995).
- 17)Presonal communication.
- 18)I. Taniguchi, T. Shimoota, M. Tominaga, K. Nishiyama, *Microchem. J.*, 49, 340 (1994).
- 19)N. Nakashima, K. Masuyama, ' Redox Mechanisms and Interfacial Propreties of Molecules Of Biological Importance' F. A. Shultz, I. Taniguchi (Eds), The Electrochemical Soc., Pennington, NT. 1993, p280.
- 20)大木道則, 大沢利昭, 田中元治, 千原秀明共著, " 化学大辞典" , 第1版, 東京化学同人, 日本, 1989. p.1908
- 21)T. Sagara, H. Kawamura, N. Nakashima, *Langmuir*, 12, 4253 (1996).
- 22)M. Kunitake, Y. Narikiyo, O. Manabe, N. Nakashima, *J. Mater. Sci.* 30 (9), 2338 (1995).



## 4章 ジアリールエテン分子と人工二分子膜脂質またはチオール単分子膜を素材とした、新規な光応答性機能分子修飾電極の作製と電気化学的評価

### 4-1. 序

フォトクロミズムとは、光の作用により単一の化学種が分子量を変えことなく、化学結合の組み換えにより、吸収スペクトルの異なる二つの異性体を可逆的に生成する現象を言う。

フォトクロミック反応を光記録に用いることは、1956年、Hirshberg<sup>1)</sup>により最初に提唱され、現在でも盛んに研究されている分野である。近年、ヘキサフルオロシクロペンテン構造を持つジアリールエテン型分子が九大機能研の入江らのグループによって開発され、フォトクロミズム現象の繰り返し耐久性の飛躍的な向上（室温、酸素存在下において $>10^4$ ）が報告された<sup>2)</sup>。その繰り返し耐久性の高さなどのためジアリールエテン分子は、今後、光記録材料の分野にとどまらず様々な分野への応用や発展の可能性が期待できる分子として、現在、最も注目されている化合物の一つである。

Lehnらはこのジアリールエテン分子の高い繰り返し耐久性に着目し、分子の両末端に電気化学的に活性な部位を導入した電気化学活性を持つジアリールエテン型分子を合成し、UV光照射（閉環体構造、この時電気化学的に活性な部位は共役結合によってつながり、分子全体として電気化学応答を示す）、可視光照射（開環体構造、この時電気化学的に活性な部位は共役結合が切れ、分子全体として電気化学応答を示さない）による光応答性ジアリールエテン分子の開発を報告した<sup>3, 4)</sup>。

しかしながら、報告された光スイッチングは、溶液系で電気化学応答を取り出したのみにとどまっており、フォトクロミック分子を素材とした修飾電極系を構築し、光駆動型の分子デバイスとして用いた例はスピロピラン誘導体修飾電極を用いたWillner<sup>5, 6)</sup>の報告が唯一の例にとどまっている。しかし、スピロピ

ラン分子は光応答による異性化の耐久性に乏しい欠点を持っている。

光異性化の耐久性に優れたジアリールエテン分子を電極表面に固定化したジアリールエテン分子修飾電極系を構築し、光応答能を持った電極の開発を行うこと、及び、構築した修飾電極の電気化学挙動を明らかにすることは、新規な光応答性分子修飾デバイスの開発に対して基礎的な知見を与えることができると考えられるため重要な課題であるといえる。

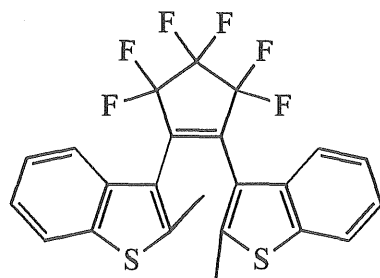
本章では光駆動型の分子修飾デバイスとしての修飾電極を作製するために、末端に電気化学活性部位を持つ新規なタイプのジアリールエテン分子の設計・合成を行った。また、チオール膜、人工二分子膜脂質を素材とした電極系でジアリールエテン修飾電極の作製を行った。修飾電極の電気化学応答の照射光依存性、温度（脂質の相転移温度）依存性、ベクトル電子移動の光スイッチング挙動を調べた。

## 4-2. 実験

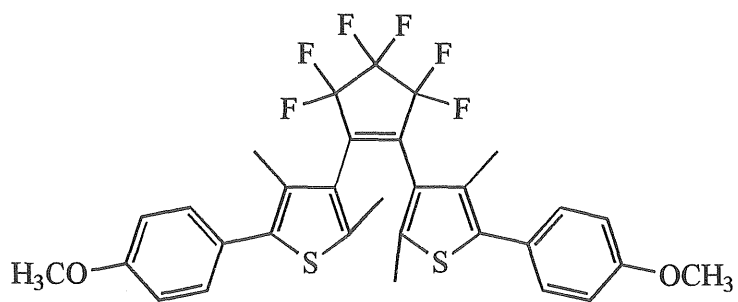
### 4-2-1. 試薬

用いた試薬は以下のようである。

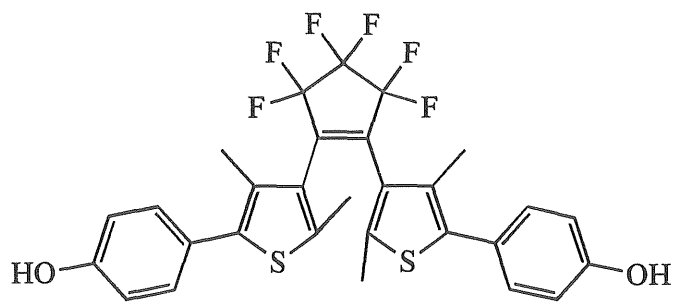
3-メチルチオフェン（東京化成）、テトラメチルエチレンジアミン（以下、TMEDAと略す。キシダ化学、特級）、*n*-ブチルリチウムのヘキサン溶液（1.6 N、Aldrich）、ヨウ化メチル（東京化成）、無水硫酸マグネシウム（キシダ化学、一級）、塩化亜鉛のジエチルエーテル溶液（1.0 mol/L、Aldrich）、4-ヨードアニソール（東京化成）、テトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム（0）（東京化成）、無水硫酸マグネシウム（キシダ化学、一級）、シリカゲル（キシダ化学）、酢酸（キシダ化学、特級）、四塩化炭素（キシダ化学、一級）、ヨウ素酸（和光純薬、特級）、ヨウ素（和光純薬、一級）、チオ硫酸ナトリウム（和光純薬、一級）、ペルフルオロシクロペンテン（ヒドラス化学）、無水硫酸ナトリウム（和光純薬、特級）、 $\text{BBr}_3$ の塩化メチレン溶液



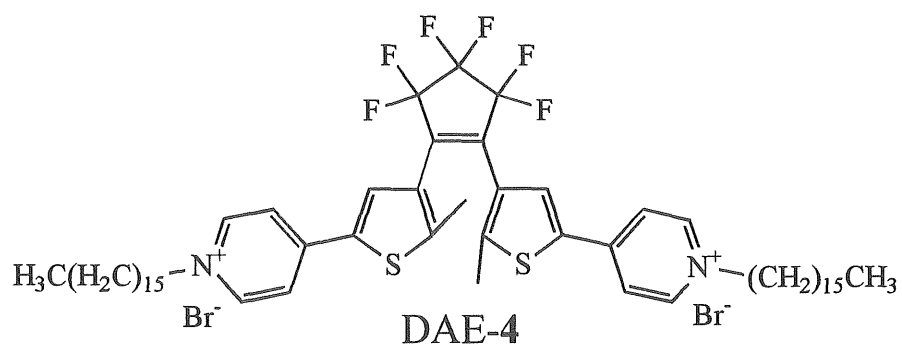
DAE-1



DAE-2



DAE-3



DAE-4

(1.0 mol/L、Aldrich)。

TMEDAは使用前に、減圧蒸留を行い精製して用いた。

ジアリールエテン分子 (DAE-1)、(DAE-2) は九州大学応用化学科の入江教授らのグループのご厚意により提供していただいた。ジアリールエテン分子 (DAE-3) は出口の合成品、(DAE-4) は中西の合成品<sup>7,12)</sup>である。

#### 4-2-2 合成<sup>13)</sup>

##### 2,4-ジメチルチオフェンの合成 (6)

四つ口フラスコに窒素雰囲気下で3-メチルチオフェン (24.63g/250.8mmol)、減圧蒸留したテトラメチルエチレンジアミン (TMEDA) (42.00ml/280.4mmol)、DryTHF150mlを入れ氷浴上で0℃に保ち攪拌した。反応溶液に1.6 Nのn-ブチルリチウムのヘキサン溶液 (172.00ml/275.0mmol) を滴下ロートで滴下した。滴下終了後0℃で1時間攪拌し、さらに室温で2時間攪拌した。再び氷浴で0℃まで冷却しヨウ化メチル (17.20ml/275.0mmol) を滴下した。滴下終了後0℃にて2時間攪拌し、さらに室温で一晩攪拌した。反応混合物に水を加え有機層を分離した。水層をジエチルエーテルで抽出し有機層とあわせて希塩酸、水の順に洗浄し無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を減圧留去し粗生成物を黄色透明の液体として得た (粗収量15.73g)。

粗生成物を常圧蒸留により精製し2,4-ジメチルチオフェン (6) を無色透明の液体として得た。

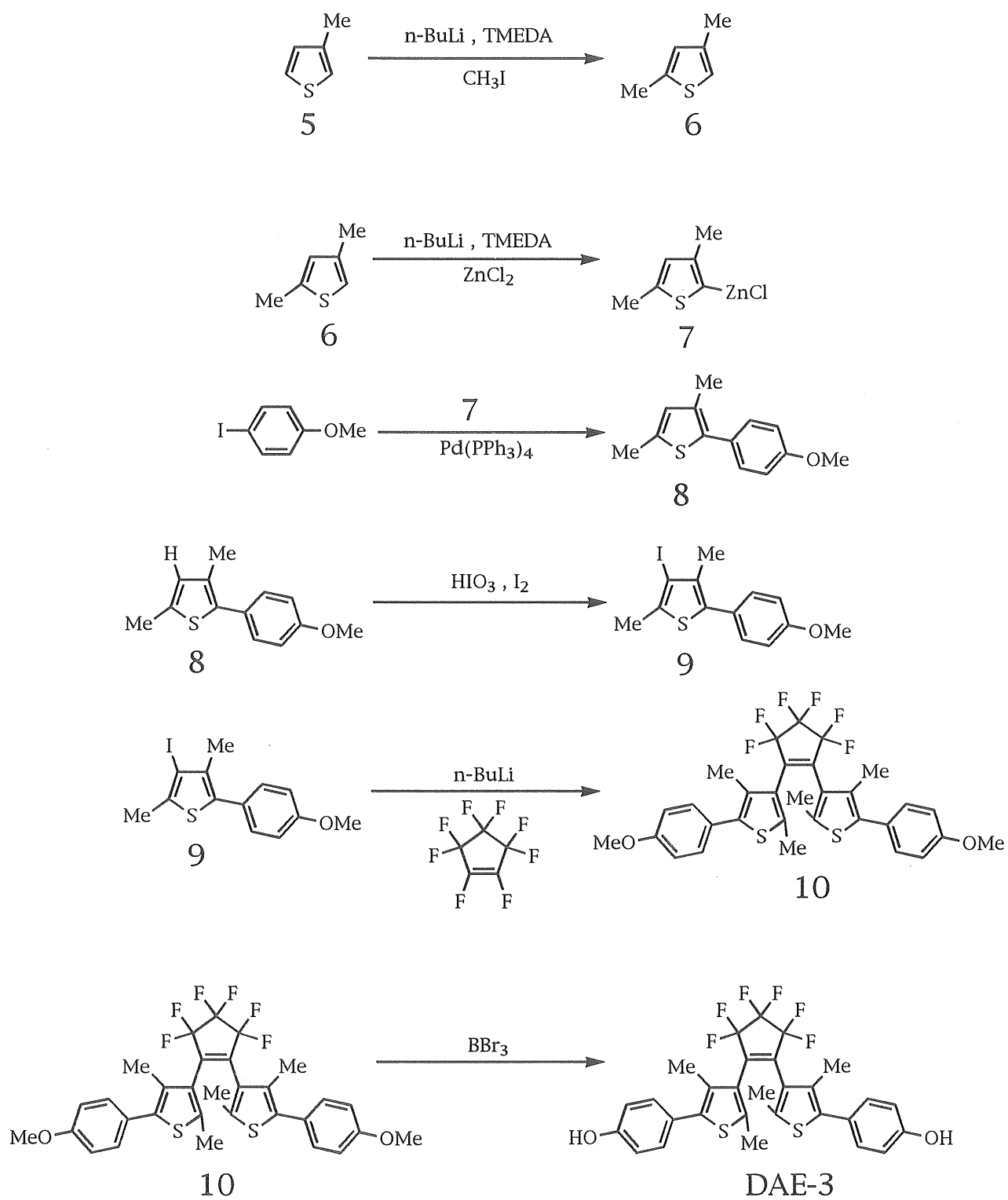
収量 10.98g (収率39.0%)、沸点100.0~114.0℃ (文献値<sup>14)</sup>128~130℃)

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) : δ 6.8-6.6 (d, 2H, Ar-H), 2.5 (s, 3H, Ar-CH<sub>3</sub>), 2.2 (s, 3H, Ar-CH<sub>3</sub>) .

##### 3,5-ジメチル-2-(4-メトキシフェニル) チオフェンの合成 (8)

四つ口フラスコに窒素雰囲気下で2,4-ジメチルチオフェン (9.00g/

Scheme 1



80.2mmol)、減圧蒸留したTMEDA (13.20ml/88.1mmol)、DryTHF50mlを入れ室温で攪拌した。反応溶液に1.6 Nのn-ブチルリチウムのヘキサン溶液 (62.00ml/99.1mmol) を滴下した。滴下終了後室温で2時間攪拌した。2時間攪拌後1.0mol/Lの塩化亜鉛のジエチルエーテル溶液 (85.00ml/85.0mmol) を滴下しそのまま室温で2時間攪拌しチエニル塩化亜鉛 (7) 溶液を調整した。

別の四つ口フラスコに窒素雰囲気下で4-ヨードアニソール (東化、18.73g/81.4mmol)、テトラキス (トリフェニルホスフィン) パラジウム (0) (東化、300mg)、DryTHF50mlを入れ室温で攪拌した。反応溶液に先に調整しておいたチエニル塩化亜鉛溶液を滴下した。滴下終了後、湯浴上で50.0~56.0℃に保ち2時間攪拌した後、室温で一晩攪拌した。反応混合物に水、ジエチルエーテルを加え有機層を分離した。水層をジエチルエーテルで抽出し有機層と合わせて希塩酸、水の順に洗浄した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を減圧留去し粗生成物を赤褐色の液体として得た(粗収量21.06 g)。

粗生成物をカラムクロマトグラフィー (シリカゲル:n-ヘキサンまたは酢酸エチル:n-ヘキサン=1:8 v/v) により精製し3,5-ジメチル-2-(4-メトキシフェニル) チオフェン (8) を茶褐色の液体として得た。

収量 6.47g (収率36.9%)、<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) : δ 7.36–6.89 (m, 4H, Ar-H), 6.56 (s, 1H, Ar-H), 3.83 (s, 3H, A-OCH<sub>3</sub>), 2.44 (s, 3H, Ar-CH<sub>3</sub>) 2.21 (s, 3H, Ar-CH<sub>3</sub>) .

### 3-ヨード-2,4-ジメチル-5-(4-メトキシフェニル) チオフェンの合成 (9)

四つ口フラスコに3,5-ジメチル-2-(4-メトキシフェニル) チオフェン (5.63g/25.7mmol)、酢酸 (25.0ml)、四塩化炭素 (25.0ml) を入れ室温で攪拌溶解した。水3.0mlに溶解したヨウ素酸 (1.05g/5.9mmol) を加えた後、反応液を油浴上で65℃まで加熱した。ヨウ素 (2.33g/9.1mmol) を加え2時間加熱還流を行った。反応混合物を氷水中に注ぎ有機層を分離した。水層をクロロホルム

で抽出し、有機層と合わせてチオ硫酸ナトリウムの水溶液、水の順で洗浄し無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を減圧留去し粗生成物を黒色の固体として得た(粗収量7.80 g)。

粗生成物をカラムクロマトグラフィー（シリカゲル：n-ヘキサン）により精製し3-ヨード-2,4-ジメチル-5-（4-メトキシフェニル）チオフェン（9）を白色の結晶として得た。

収量 5.04g（収率57.0%）、 $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  7.33~6.91 (m, 4H, Ar-H), 3.84 (s, 3H,  $-\text{OCH}_3$ ), 2.44 (s, 3H,  $\text{Ar}-\text{CH}_3$ ), 2.25 (s, 3H,  $\text{Ar}-\text{CH}_3$ ) .

#### 1,2-ビス（2,4-ジメチル-5-（4-メトキシフェニルチオフェン-3-イル）ペルフルオロシクロペンテンの合成（10）

四つ口フラスコに、窒素雰囲気下で3-ヨード-2,4-ジメチル-5-(4-メトキシ)フェニルチオフェン（6.04g/17.54mmol）、DryTHF50mlを入れドライアイス-メタノール浴上で冷却した。滴下ロートから1.6 Nのn-ブチルリチウムのヘキサン溶液（15.00ml/23.9mmol）を滴下し、滴下終了後そのまま1時間攪拌した。ペルフルオロシクロペンテン（1.20ml/8.9mmol）を2回に分けてシリンジで加えた。そのまま一晩攪拌を続け室温まで昇温した。反応混合物に水、ジエチルエーテルを加えた後有機層を分離し、水層をエーテルで抽出し有機層を希塩酸、水の順に洗浄し無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を減圧留去し粗生成物を赤褐色の液体として得た(粗収量5.92 g)。

粗生成物をカラムクロマトグラフィー（シリカゲル：酢酸エチル：n-ヘキサン=1：15 v/v）により精製し1,2-ビス（2,4-ジメチル-5-（4-メトキシフェニル）チオフェン-3-イル）ペルフルオロシクロペンテン（10）を抹茶色のアメ状の液体として得た。

収量 1.42g（収率26.6%）、元素分析：Calcd for  $\text{C}_{31}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{S}_2\text{F}_6$ , H% 4.31; C%

61.17 ; N% 0, Found : H% 4.63 ; C% 61.57 ; N% 0,  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  7.30~6.83 (m, 8H, Ar-H) , 3.82 (s, 6H,  $-\text{OCH}_3$ ) , 2.34 (s, 6H, Ar- $\text{CH}_3$ ) , 2.05 (s, 6H, Ar- $\text{CH}_3$ ) .

1,2-ビス (2,4-ジメチル-5- (4-ヒドロキシフェニル) チオフェン-3-イル) ペルフルオロシクロペンテンの合成 (DAE-3) <sup>15)</sup>

100ml四つ口フラスコに、1,2-ビス (2,4-ジメチル-5- (4-メトキシフェニル) チオフェン-3-イル) ペルフルオロシクロペンテン (1.42g/2.33mmol) を入れ塩化メチレン 30mlに溶解し室温で攪拌した。BBr<sub>3</sub>の塩化メチレン溶液 (5.5ml/5.5mmol) をシリンジを用いて加え室温でそのまま一晩攪拌した。反応は小型TLCにより反応終了を判断し、反応溶液に水を加え一時間攪拌した。有機層を分取し水層を塩化メチレン、ジエチルエーテルで分取し有機層に加えた。有機層を活性炭処理し、無水硫酸ナトリウム (和光純薬、特級) で一晩乾燥した。反応溶液の溶媒を減圧留去し、粗生成物としてオイル状 (温めたバター状態) の物質を得た (粗収量1.12g) 。粗生成物をカラムクロマトグラフィー (シリカゲル : n-ヘキサン:酢酸エチル=2:1 v/v) により精製し抹茶色の水飴状の物質 (かなり結晶に近かったが結晶化はしなかった) を得た (840mg) 。この物質をトルエンに溶解し、n-ヘキサン中に加えて再沈殿操作による精製を行い1,2-ビス (2,4-ジメチル-5- (4-ヒドロキシフェニル) チオフェン-3-イル) ペルフルオロシクロペンテン (DAE-3) を緑色の結晶として得た。

(収量490mg/収率36.3%)。

収量 490mg (収率36.3%) 、元素分析 : Calcd for  $\text{C}_{31}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{S}_2\text{F}_6$ , H% 3.81 ; C% 59.98 ; N% 0, Found : H% 4.01 ; C% 59.73 ; N% 0,  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  7.30~6.80 (q, 8H, Ar-H) , 5.15 (s, 2H,  $-\text{OH}$ ) , 2.35 (s, 6H, Ar- $\text{CH}_3$ ) , 2.05 (s, 6H, Ar- $\text{CH}_3$ ) .



#### 4-2-3. 紫外-可視吸収スペクトル測定

ジアリールエテン化合物はスペクトル用アセトニトリルに溶解し、所定濃度に調製しサンプルとした。ジアリールエテンと脂質の混合キャストフィルムは、ジアリールエテン/ $2C_{18}N^+PSS$ の1/20クロロホルム溶液をスライドガラス基板上に300  $\mu$ Lキャストしサンプルとした。

測定はShimadzu MULTIPURPOSE RECORDING SPECTROPHOTOMETER MPS-2000または HITACHI Spectrophotometer U3000を用いて行った。

照射光の光源には500Wキセノンランプ光 (Ushio Model UI-501C) を用いた。照射光は可視光として2枚の赤外線カットフィルターと可視光透過フィルター (R60) の透過光を、紫外光として2枚の赤外線カットフィルターと紫外光透過フィルター (UV-D35またはUV-D33S) の透過光を用いた。

#### 4-2-4. 電気化学測定

ジアリールエテン/ $2C_{18}N^+PSS$ の1/20クロロホルム溶液を調製し脂質膜フィルムキャスト溶液とした。炭素電極のベーサル面を600番SiC耐水ペーパーで表面研磨後、電極表面をスコッチテープでピールオフを行った。前処理した電極にキャスト溶液を30  $\mu$ Lキャスト後、電解質溶液中でアニーリングを行い作用極とした。

金ディスク電極 (BAS社製、表面積2.01mm<sup>2</sup>) の表面を1  $\mu$ mのアルミナ懸濁液で鏡面になるまで琢磨後、希硝酸 (1 N) 中で超音波処理を行った。前処理した金電極を1mmol dm<sup>-3</sup>オクタデシルメルカプタンのアセトニトリル溶液に3分間浸漬、リンス後、1mmol dm<sup>-3</sup>ジアリールエテン (DAE-4) のクロロホルム溶液を5  $\mu$ Lキャストし作用極とした。

測定にはER測定で用いられている3極式の電気化学測定セルを流用し、修飾電極表面に直接照射光が当たるように (CV測定中は光照射をカットした) して測定を行った。測定溶液は窒素で充分脱気後、窒素雰囲気下で測定を行った。

測定はElectrochemical Analyzer BAS100B (Bioanalytical Systems Co.) または簡易型のポテンシオスタットPOLARIZATION UNIT PS-06 (TOHO TECHNICAL RESARCH) で行った。白金板、飽和カロメル電極 (SCE) をそれぞれ対極、参照極として用いた。

#### 4-2-5. DSC測定

ジアリールエテンと $2C_{18}N^+PSS$ の混合クロロホルム溶液を調製し、キャスト溶液とした。サンプルパン上に溶液をキャスト量が2 mgになるようにキャストした。溶媒蒸発後、純水を $20\mu L$ 加え密封しサンプルとした。

測定には示唆走査型熱量計 (DSC-50、島津製作所) を用い、昇温速度 $2^{\circ}C/min$ のもとで各種フィルムの水溶液中での熱転移挙動について測定を行った。

#### 4-3. 結果及び考察

##### 4-3-1. ジアリールエテン分子の有機溶媒 (アセトニトリル) 中での光異性化挙動

図4-1から図4-4は各種ジアリールエテンのアセトニトリル溶液に、可視光または紫外光を照射した時の吸収スペクトル変化を示している。図より紫外光を照射すると525nmから660nm付近にかけて極大吸収が観測され、このピークは可視光照射により消失した。観測された極大吸収の位置は各ジアリールエテンによって異なった。それぞれの極大吸収位置と吸光係数を求めて表4-1に示した。表4-1より比較的構造が類似の (DAE-2) と (DAE-3) はほとんど同じ位置に極大吸収を示している。また、ピリジニウム基を持つジアリールエテン (DAE-4) の吸収位置は、他の化合物と比べて大きく長波長側へシフトした。

観測された極大吸収は化合物の異性化に伴い、二重結合部分が共役することに由来するものである。この結果より、各化合物がスキーム2に示したように

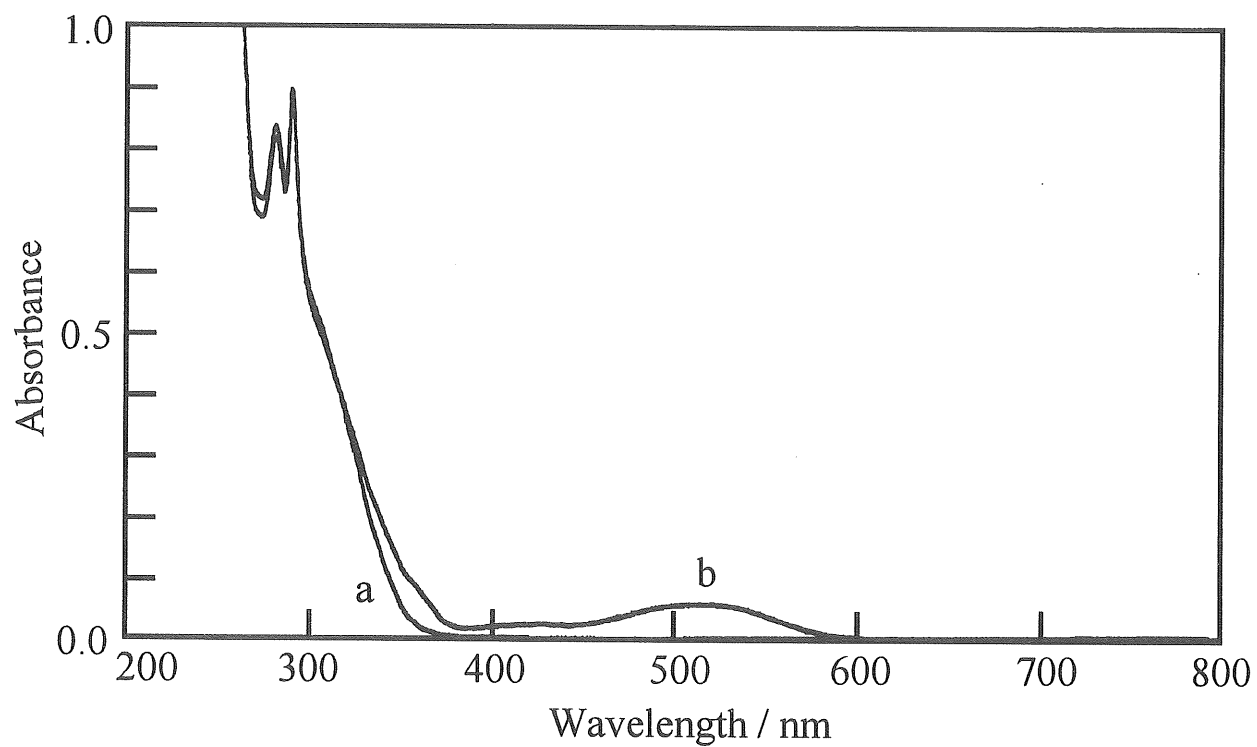


Figure 4-1. UV-vis spectra of DAE-1  
( $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$  in  $\text{CH}_3\text{CN}$  containing  $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Bu}_4\text{N}^+\text{ClO}_4^-$ ) at  $25^\circ\text{C}$ .  
(a) Visible light irradiation (15 min), (b) UV light irradiation (5 min).

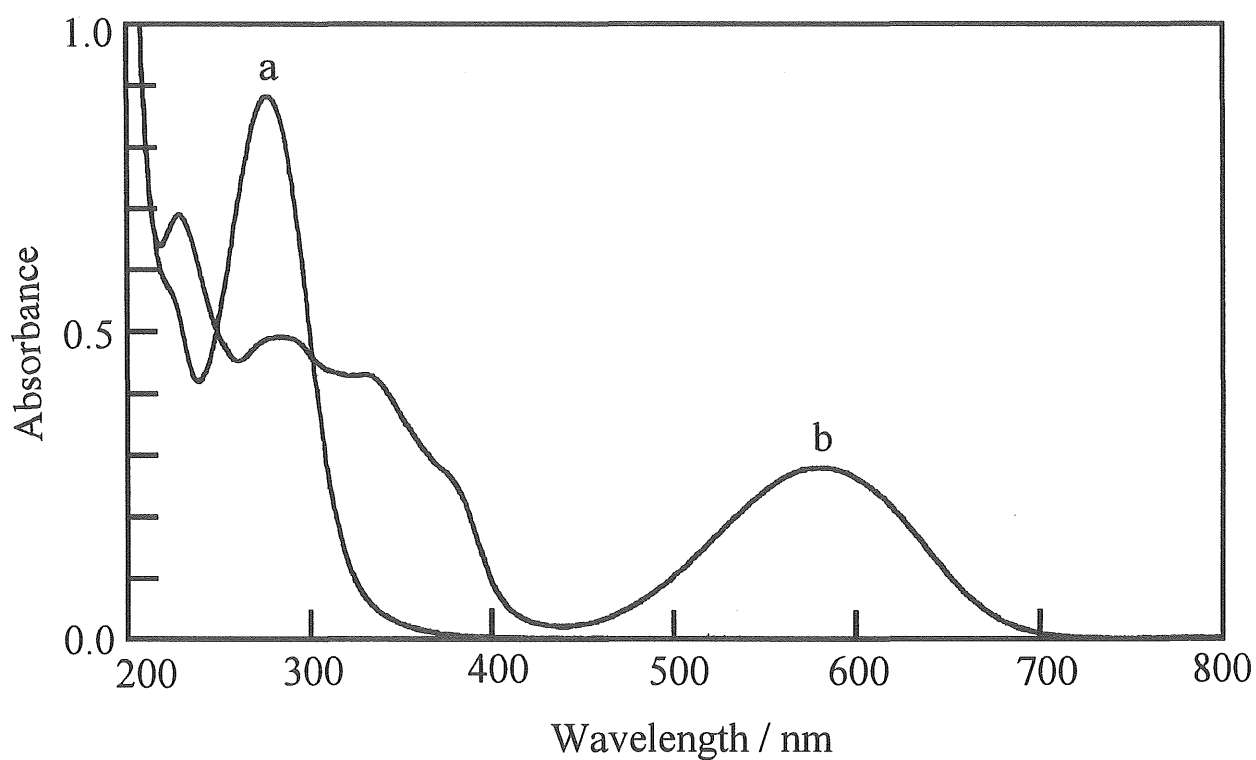


Figure 4-2. UV-vis spectra of DAE-2  
( $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$  in  $\text{CH}_3\text{CN}$  containing  $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Bu}_4\text{N}^+\text{ClO}_4^-$ ) at  $25^\circ\text{C}$ .  
(a) Visible light irradiation (15 min), (b) UV light irradiation (5 min).

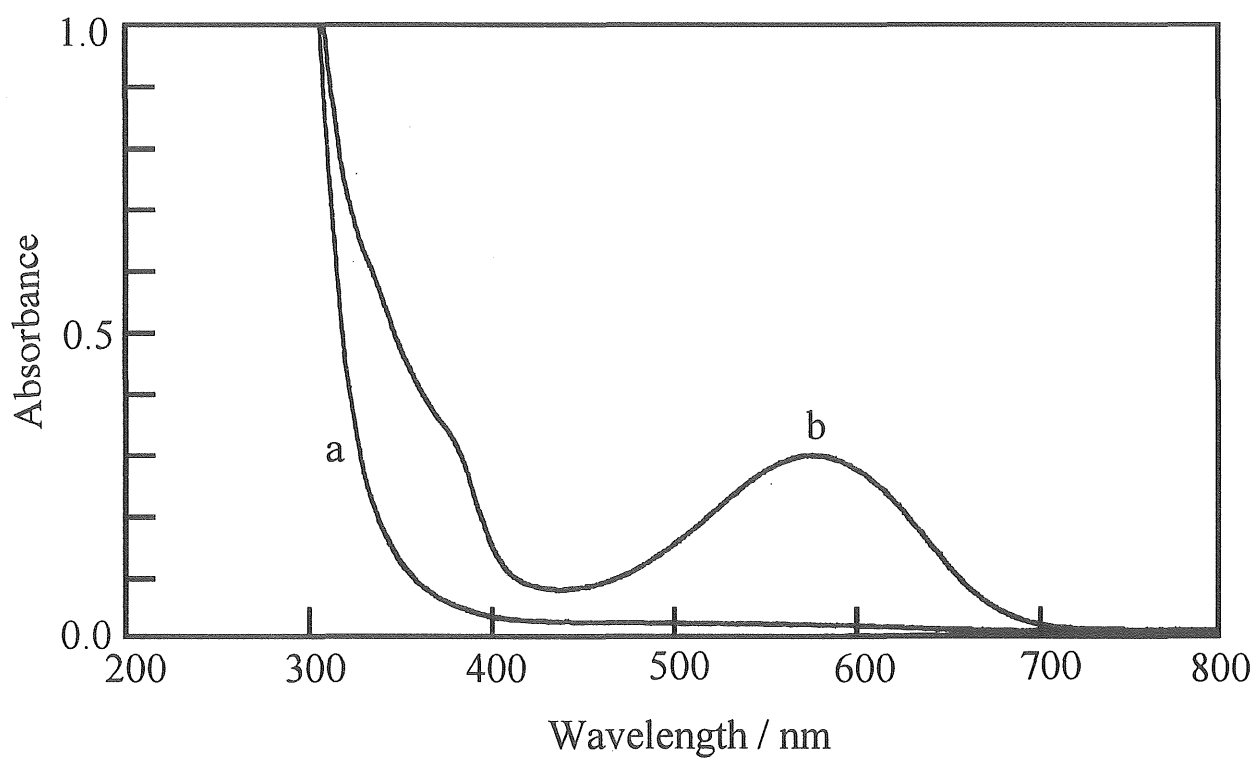


Figure 4-3. UV-vis spectra of DAE-3  
( $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$  in  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) at  $25^\circ\text{C}$ .  
(a) Visible light irradiation (15 min), (b) UV light irradiation (5 min).

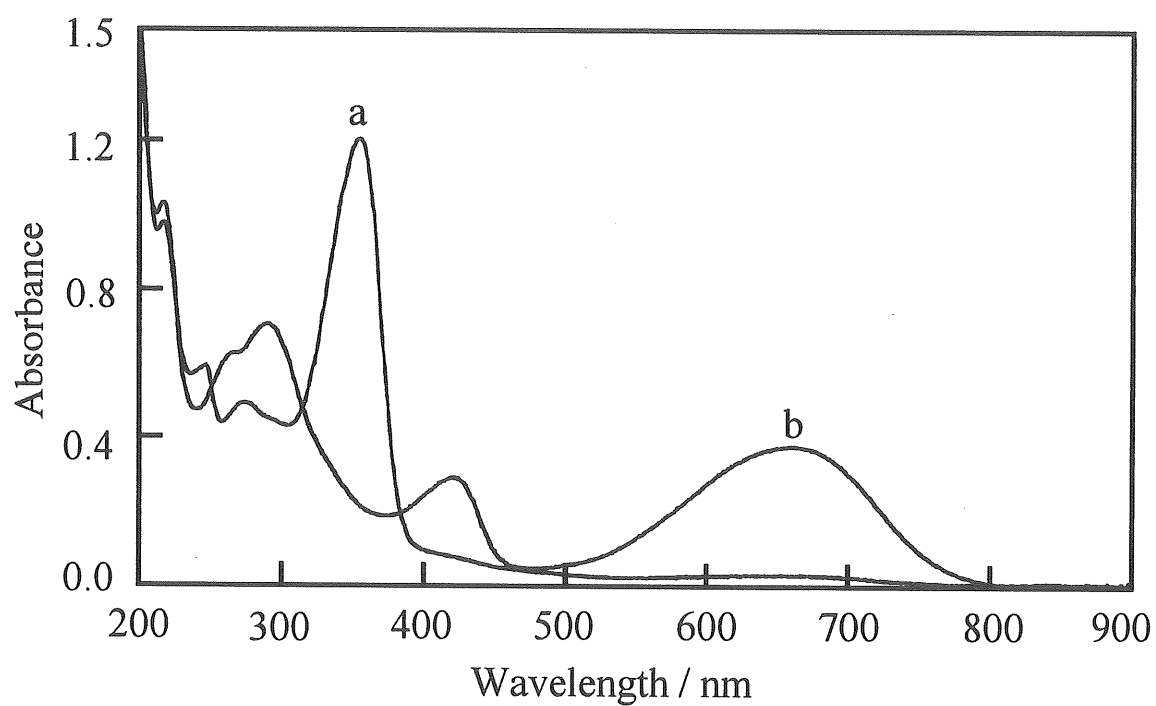
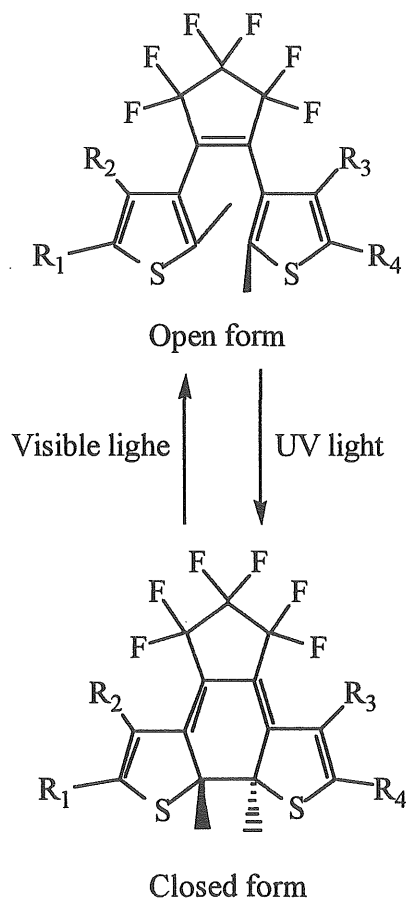


Figure 4-4. UV-vis spectra of DAE-4  
( $3.0 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$  in  $\text{CH}_3\text{CN}$  containing  $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Bu}_4\text{N}^+\text{ClO}_4^-$ ) at  $25^\circ\text{C}$ .  
(a) Visible light irradiation (30 min), (b) UV light irradiation (15 min).

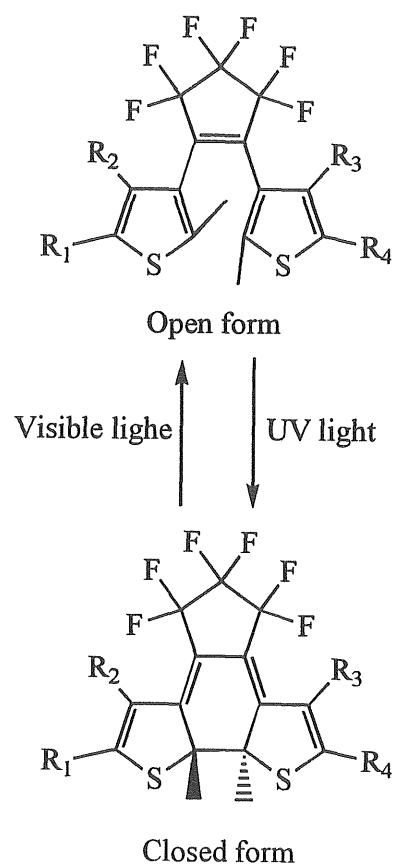
Table 4-1.  $\lambda_{\text{max}}$  and  $\epsilon$  of DAE-1 - DAE-4 in  $\text{CH}_3\text{CN}$ .

Compound	$\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$	$\epsilon / \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$
DAE- 1	525	575
DAE- 2	580	27890
DAE- 3	575	29330
DAE- 4	660	14166

Scheme 2



Scheme 2





照射光によってアセトニトリル溶液中で異性化することが示された。

各ジアリールエテンの吸光係数は、ジアリールエテン (DAE-1) を除いて数万のオーダーの値を示した。この値は、入江らによって報告されている値<sup>16)</sup>とそれほど変わらない値を示した。

#### 4-3-2. ジアリールエテン分子の有機溶媒 (アセトニトリル) 中でのCV応答の光スイッチング挙動

図4-5から図4-8は各種ジアリールエテンのアセトニトリル溶液に、可視光または紫外光を照射した時の未修飾金電極でのサイクリックボルタモグラム (CV) の変化を示している。CVより得られた結果を表2にまとめて示した。

図4-5では可視光照射時と紫外光照射時でCVの波形に変化は観測されなかった。化合物 (DAE-1) は構造上、電気化学的に活性な部位を持っていないため、閉環体構造を形成しても電気化学活性を発現しないと考えられる。紫外光照射後にCVの波形に全く変化が見られなかったことは、少なくともジアリールエテン (DAE-1) が電位掃引中に分解していないことを示唆する。ところが、+0.28Vと+0.64Vの酸化ピークが観測された。図4-6の a、図4-7の a においても同様のピークが観測された。このピークに再現性が見られるが、現在のところこのピークが何に由来するものかは不明である。

図4-6から図4-8より可視光を照射したときには観測されないが、紫外光を照射した時にのみジアリールエテンの閉環体由来した1対の酸化還元応答が観測された。図4-7よりジアリールエテン化合物 (DAE-3) の閉環体はLehnらの報告した化合物<sup>4)</sup>と類似して、スキーム3の酸化還元スキームにしたがってキノン/ヒドロキノンタイプの酸化還元反応をしていることがわかった。また、酸化還元電位もLehnらの報告<sup>4)</sup>と比較的近い電位 (+0.74V vs. SCE) に存在しており、約10mVのポジティブシフトはチオフェン環に導入されたメチル基の影響であると考えた。

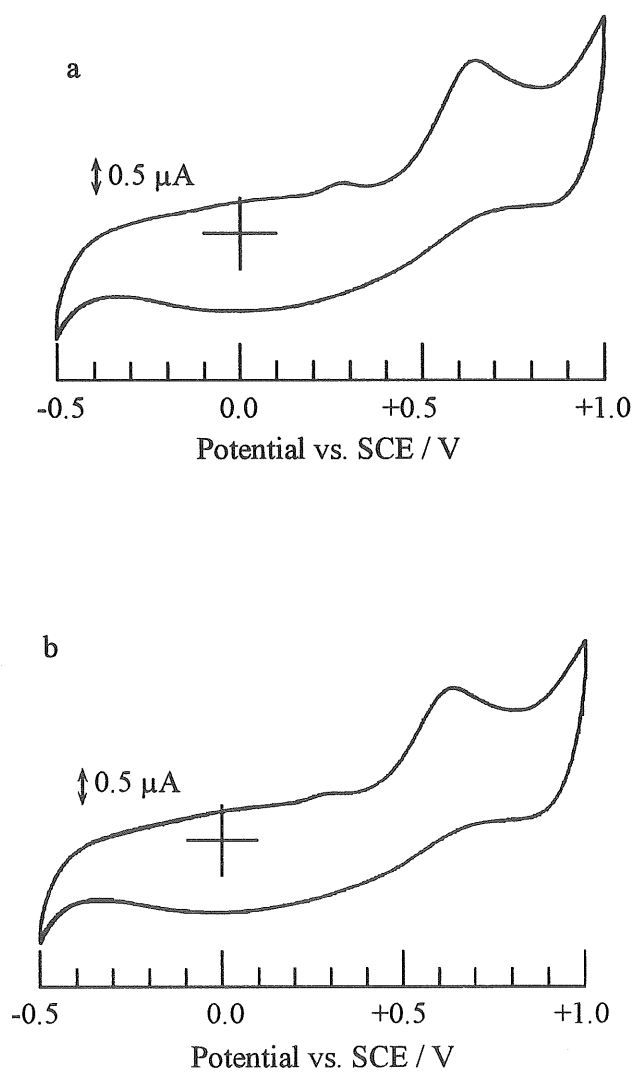


Figure 4-5. Cyclic voltammograms of DAE-1 at a bare gold electrode in acetonitrile at 25 °C.  $[1] = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$  (Supporting electrolyte,  $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Bu}_4\text{N}^+\text{ClO}_4^-$ ; Sweep rate, 100mV/s). (a) Visible light irradiation (15 min), (b) UV light irradiation (5 min).

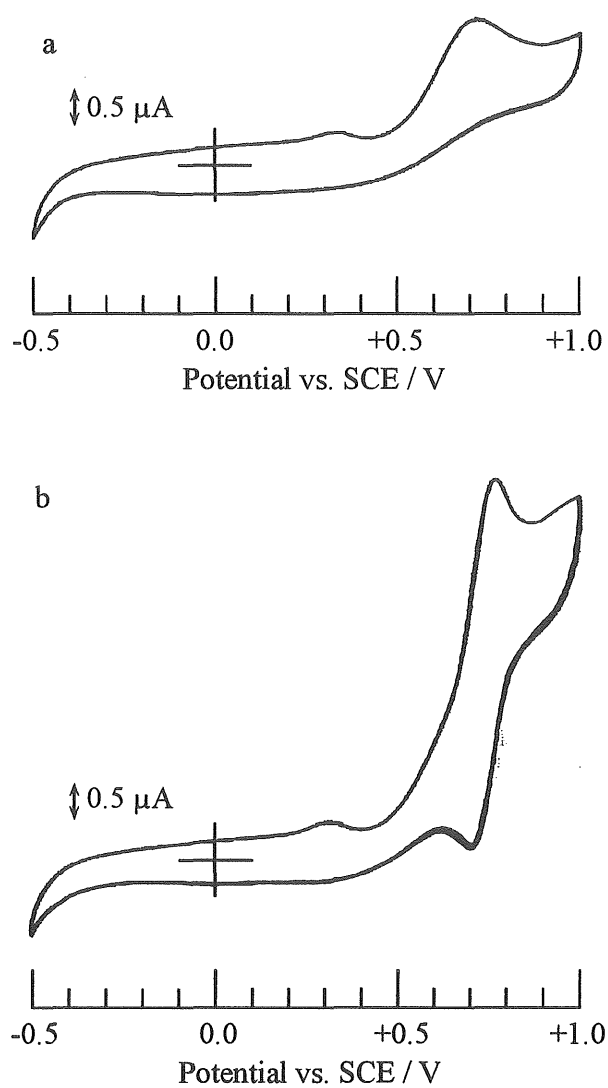


Figure 4-6. Cyclic voltammograms of DAE-2 at a bare gold electrode in acetonitrile at 25 °C.  $[\mathbf{2}] = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$  (Supporting electrolyte,  $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Bu}_4\text{N}^+\text{ClO}_4^-$ ; Sweep rate, 100mV/s). (a) Visible light irradiation (15 min), (b) UV light irradiation (5 min).

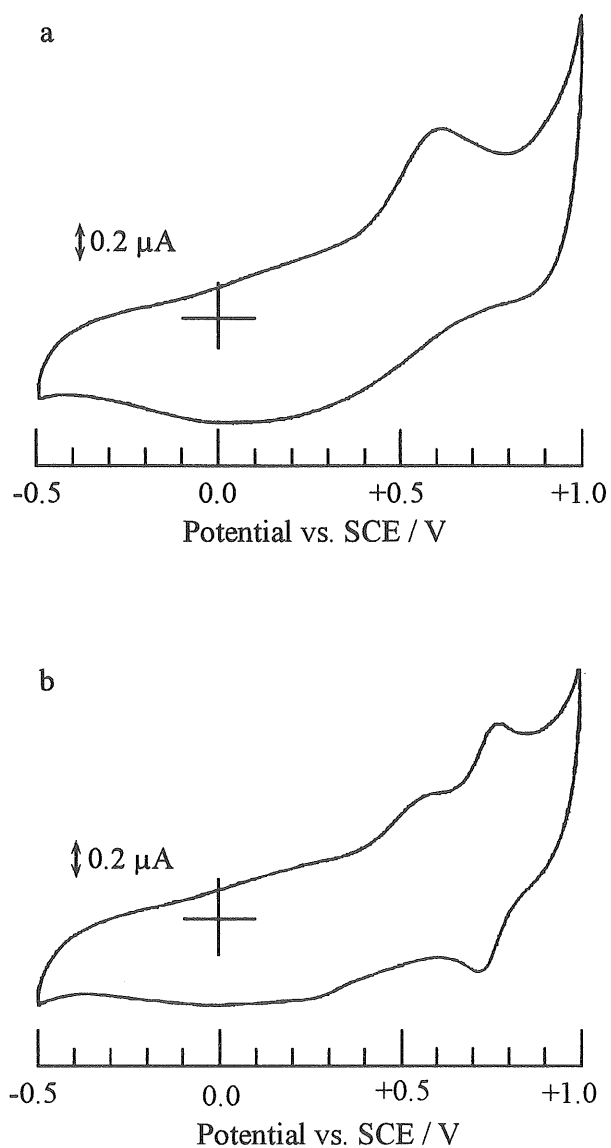
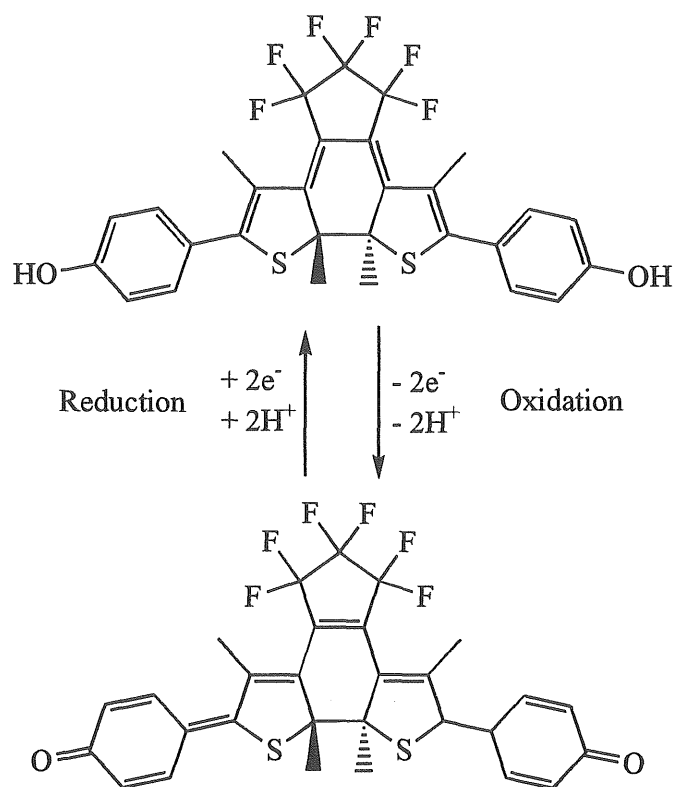


Figure 4-7. Cyclic voltammograms of DAE-3 at a bare gold electrode in acetonitrile at 25 °C.  $[\mathbf{3}] = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  (Supporting electrolyte,  $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Bu}_4\text{N}^+\text{ClO}_4^-$ ; Sweep rate, 100mV/s). (a) Visible light irradiation (15 min), (b) UV light irradiation (5 min).

Scheme 3



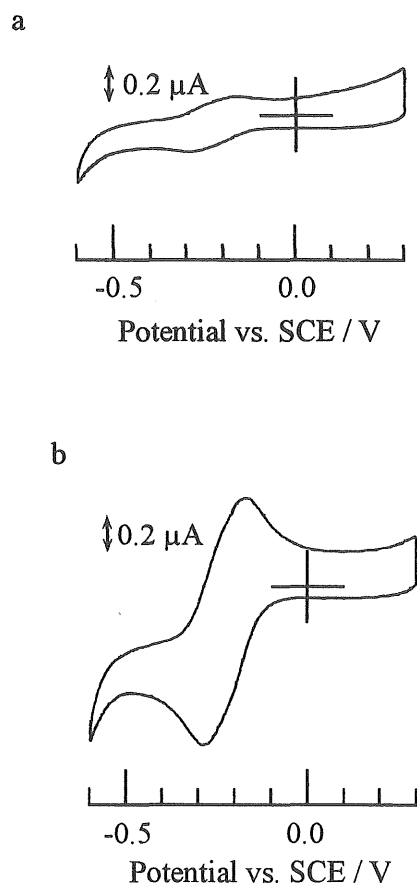


Figure 4- 8. Cyclic voltammograms of DAE-4 at a bare gold electrode in acetonitrile at 20 °C.  $[4] = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$  (Supporting electrolyte,  $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Bu}_4\text{N}^+\text{ClO}_4^-$ ; Sweep rate, 50 mV/s). (a) Visible light irradiation (30 min), (b) UV light irradiation (15 min).

Scheme 4

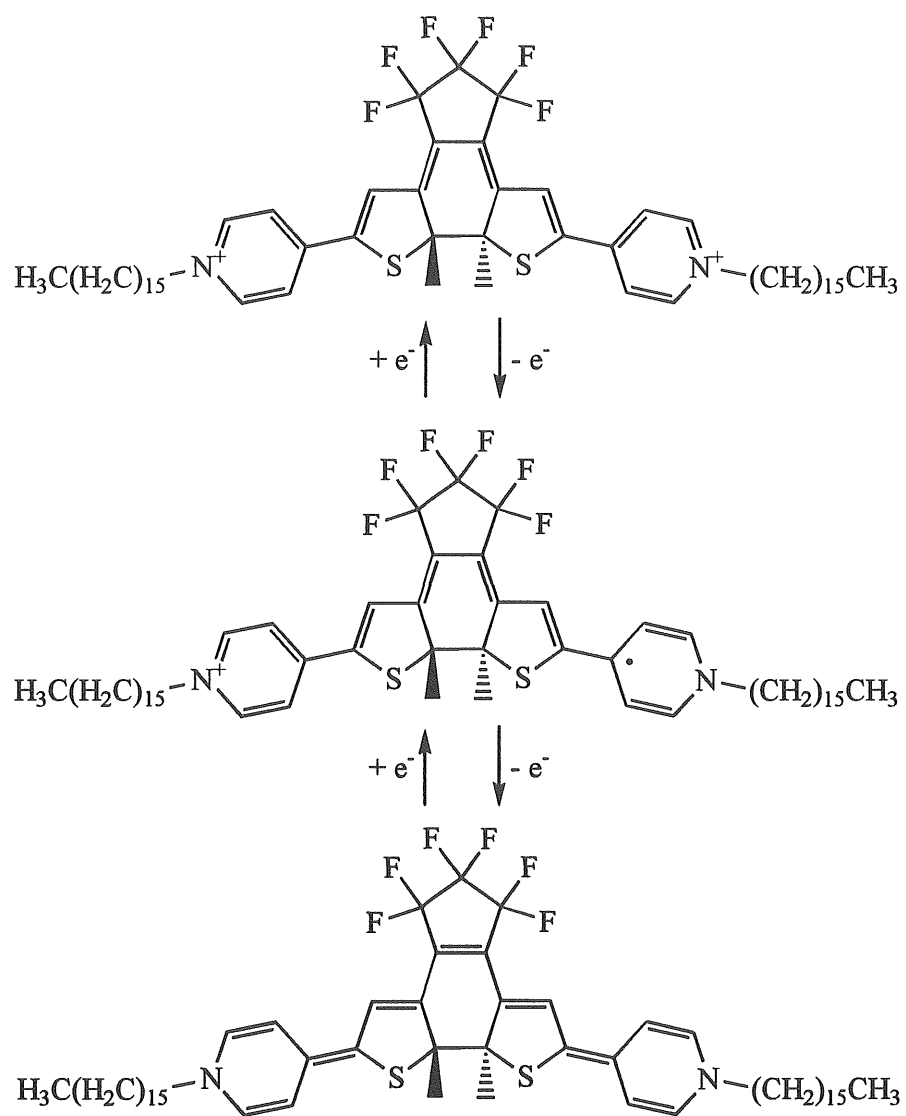


Table. 4-2.  $E_p$  and  $E^{0'}$  of diarylethenes 1-4 at a bare gold electrode.

Compound	$E_p$ / V	$E_{pc}$ / V	$E^{0'}$ / V
1	—	—	—
2	+0.87	+0.80	+0.84
3	+0.78	+0.72	+0.75
4	-0.16	-0.29	-0.23



表4-2の結果よりジアリールエテン (DAE-2) とジアリールエテン (DAE-3) を比較するとジアリールエテン (DAE-2) が100mV程度高い電位に酸化還元電位が存在していることがわかる。化合物 (DAE-2) の閉環体の酸化還元スキームは確定できないが、化合物 (DAE-3) に類似した酸化還元挙動で反応すると仮定すると、閉環体のキノン体生成のためにオーバーポテンシャルが必要なためではないかと考えた。

図4-8より、ジアリールエテン (DAE-4) は一対の酸化還元応答のみを示した。ジアリールエテン (DAE-4) をビオロゲン化合物類縁体として考えると、スキーム4のように二段階の一電子反応で酸化還元が進行すると予測できる。Lehnらは類似のジアリールエテン化合物の電気化学測定を行い、ビオロゲン類縁体類似の二段階一電子反応を行うと報告している<sup>17)</sup>。田口のビオロゲン類縁体を用いた電気化学測定により、ピリジン部位に長鎖を導入すると二段階目の酸化還元電位が一段階目の電位に近づくことが報告されている<sup>18)</sup>。ジアリールエテン (DAE-4) は長鎖を持っているため後者の理由で、一段階二電子反応で酸化還元反応が進行していると予測した。

#### 4-3-3. ジアリールエテン / $2C_{18}N^+PSS^-$ フィルムの相転移挙動

本節ではジアリールエテンと  $2C_{18}N^+PSS^-$  の最適な混合比率を決定するために、フィルムの相転移挙動についての検討を行った。

図4-9にジアリールエテン (DAE-2) /  $2C_{18}N^+PSS^-$  の割合を変化した場合の水中でのDSCサーモグラムを、図4-10にジアリールエテン (DAE-3) /  $2C_{18}N^+PSS^-$ 、ジアリールエテン (DAE-4) /  $2C_{18}N^+PSS^-$  の比率が1:20のフィルムの水中でのDSCサーモグラムをそれぞれ示した。また結果を表4-3にまとめて示した。

図4-9よりジアリールエテン (DAE-2) /  $2C_{18}N^+PSS^-$  = 1:5では明確な相転移挙動は観測されなかった。 $2C_{18}N^+PSS^-$  の割合が少ない場合、嵩高いジアリール

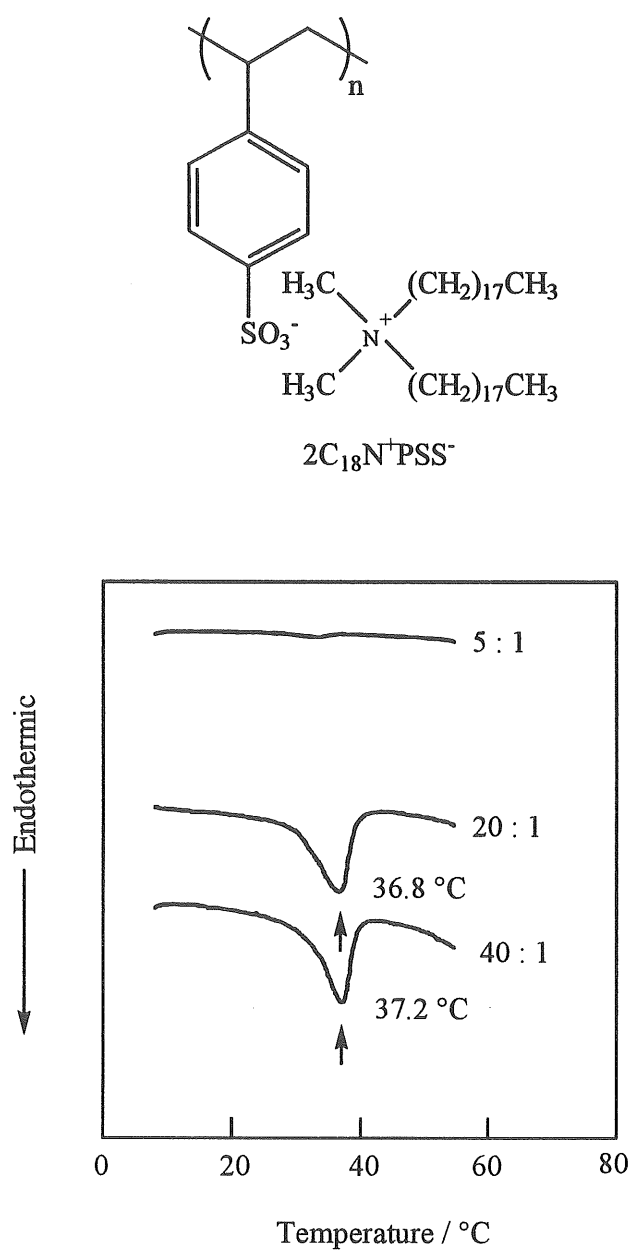


Figure 4-9. DSC thermograms of cast films of DAE-2 /  $2\text{C}_{18}\text{N}^+\text{PSS}^-$  in water.

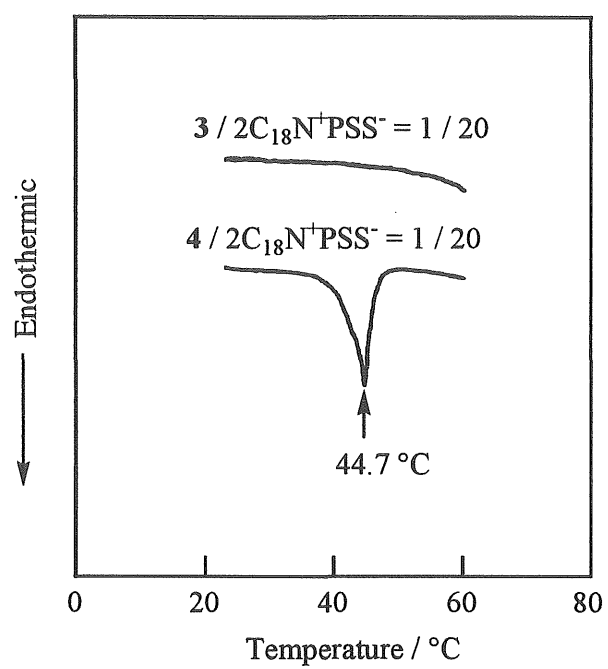


Figure 4-10. DSC thermograms of cast films of diarylethene /  $2\text{C}_{18}\text{N}^+\text{PSS}^-$  (1 / 20) in water

Table 4—3. Phase transition temperatures (T<sub>c</sub>) of cast films of disrylethene / 2C<sub>18</sub>N<sup>+</sup>PSS<sup>-</sup>

Film	molar ratio	condition	T <sub>c</sub> / ° C
2 / 2C <sub>18</sub> N <sup>+</sup> PSS <sup>-</sup>	1 / 5	in Water	—
2 / 2C <sub>18</sub> N <sup>+</sup> PSS <sup>-</sup>	1 / 20	in Water	36.8
2 / 2C <sub>18</sub> N <sup>+</sup> PSS <sup>-</sup>	1 / 40	in Water	37.2
3 / 2C <sub>18</sub> N <sup>+</sup> PSS <sup>-</sup>	1 / 20	in Water	—
4 / 2C <sub>18</sub> N <sup>+</sup> PSS <sup>-</sup>	1 / 20	in Water	44.7

ルエテンにより膜の二分子膜構造が大きく乱されることがわかる。

$2C_{18}N^+PSS$ の割合が増えるに従い（1：20、1：40）、明確な相転移温度が観測された。以上より、どちらのフィルムも二分子膜構造を形成している事が示された。また $2C_{18}N^+PSS$ の割合が増加するに従い、 $2C_{18}N^+PSS$ フィルムのみでの水中での相転移温度（46℃）<sup>19)</sup>に近い転移温度を与えた。ジアリールエテン（DAE-3）/ $2C_{18}N^+PSS$ フィルムの場合、明確な相転移挙動は観測されなかった（図4-10）。

#### 4-3-4. ジアリールエテン分子/ $2C_{18}N^+PSS$ フィルム修飾BPG電極の電気化学応答の光スイッチング

ジアリールエテンを電極上に固定化するためには、電極上に直接キャストする手法がある。しかしながら、（DAE-2）－（DAE-4）のジアリールエテン溶液を電極上にキャストしたところ周辺の樹脂部に広がってしまい、電極表面部での修飾が困難であった。また、チオール修飾した金電極の表面に、疎水性相互作用を用いて固定化することもできなかった。これは、ジアリールエテン分子の光異性化の繰り返し耐久性を持たせるために導入されたペルフルオロシクロペンテン部に由来していると考えられる。これに対して人工二分子膜形成脂質である $2C_{18}N^+PSS$ とジアリールエテンの混合フィルムは容易に電極上に固定できた。以下、作製した修飾電極の光応答について検討を行った。

図4-11から図4-13に各種ジアリールエテンと $2C_{18}N^+PSS$ との混合フィルム修飾BPG電極の電解質水溶液中でのCVを示した。各電極ともに可視光照射下ではジアリールエテン由来の電気化学応答は観測されなかった。紫外光照射時にはジアリールエテン由来と考えられる応答が観測できた。図4-14に修飾電極上での光スイッチングの模式図を示した。しかしながら、ジアリールエテン（DAE-2）とジアリールエテン（DAE-3）ではポジティブ方向への掃引の際の第一酸化応答のみが観測されたにすぎず、還元反応に由来する応答は観測

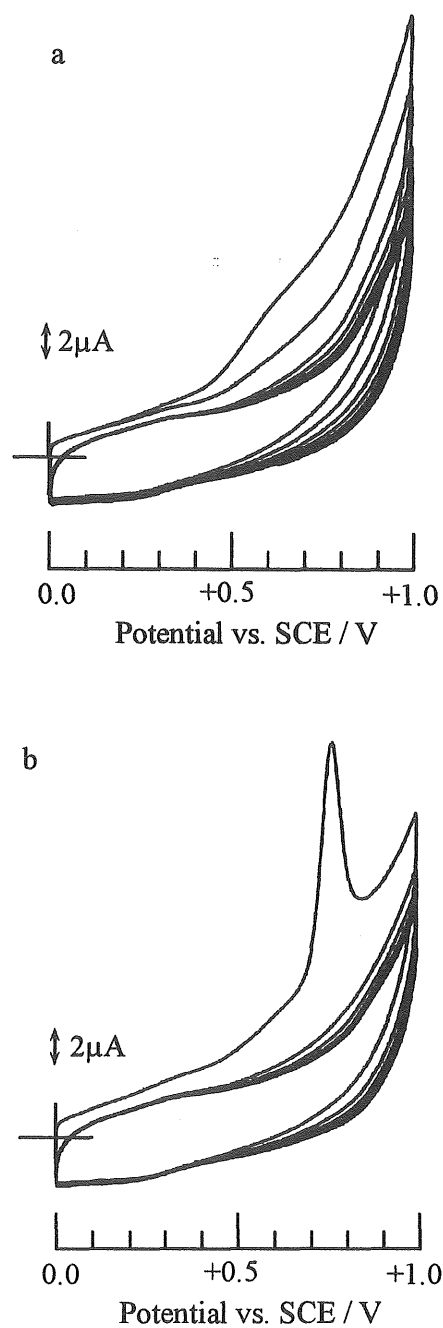


Figure 4-11. Cyclic Voltammograms for BPG electrodes modified with a lipid film of DAE-2 / 2C<sub>18</sub>N<sup>+</sup>PSS<sup>-</sup> (molar ratio, DAE-2 / 2C<sub>18</sub>N<sup>+</sup>PSS<sup>-</sup> = 1/20) in aqueous solution (0.2 mol dm<sup>-3</sup>, NaClO<sub>4</sub>, pH2, 55°C). Sweep rate : 100mV/s. a : Visible light irradiation(15 min), b : UV light irradiation(15min).

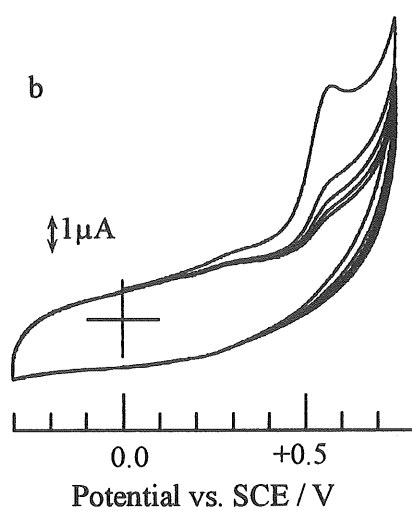
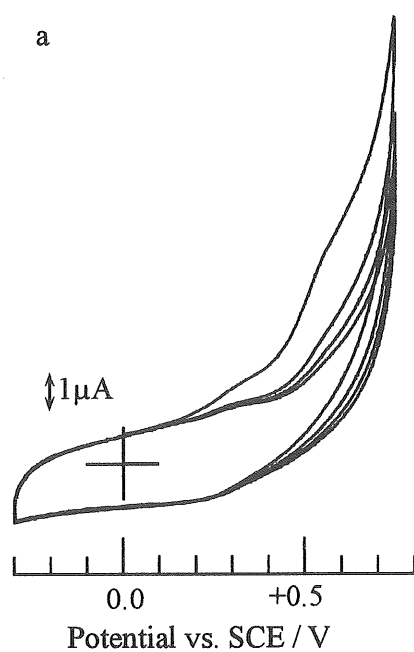


Figure 4-12. Cyclic Voltammograms for BPG electrodes modified with a lipid film of DAE-3 /  $2C_{18}N^+PSS^-$  (molar ratio, DAE-3 /  $2C_{18}N^+PSS^- = 1/20$ ) in aqueous solution ( $0.2 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $NaClO_4$ , pH2,  $55^\circ\text{C}$ ). Sweep rate :  $100\text{mV/s}$ .  
a : Visible light irradiation(15 min), b : UV light irradiation(15min).

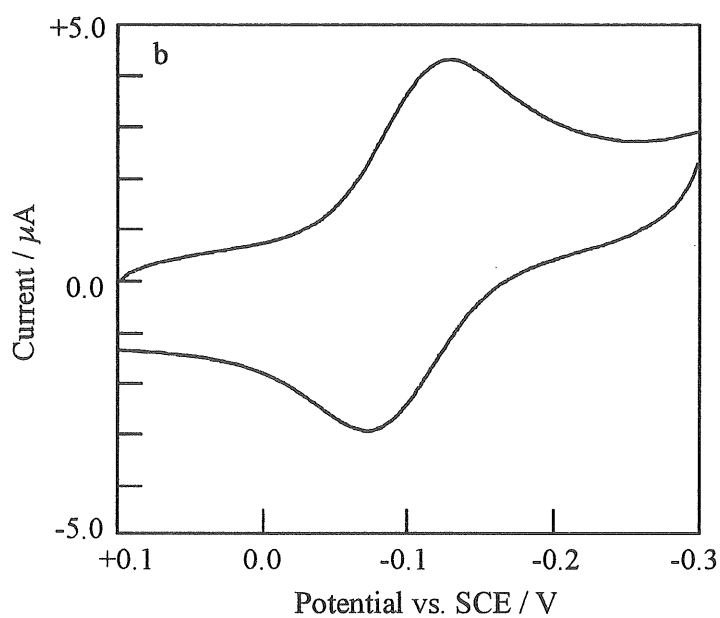
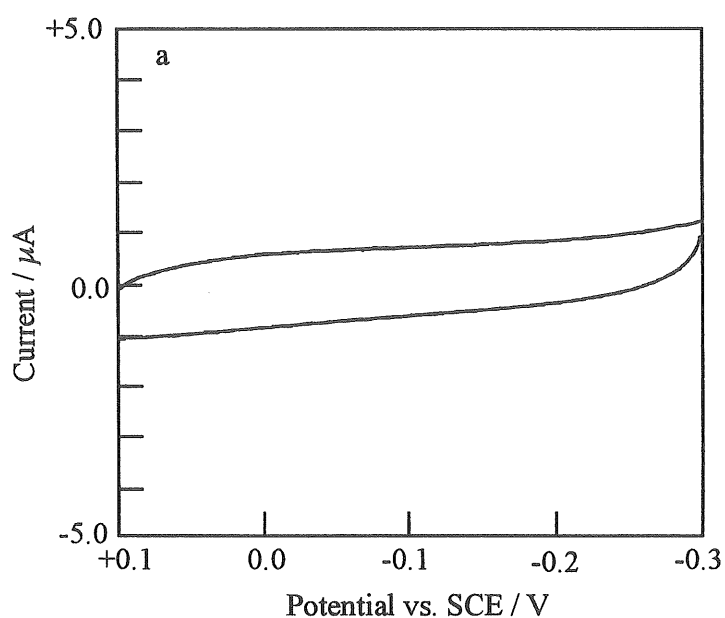


Figure 4-13. Cyclic Voltammograms for BPG electrodes modified with a lipid film of DAE-4 / 2C<sub>18</sub>N<sup>+</sup>PSS<sup>-</sup> (molar ratio, DAE-4 / 2C<sub>18</sub>N<sup>+</sup>PSS<sup>-</sup> = 1/20) in aqueous solution (0.1 mol dm<sup>-3</sup>, KCl, 55°C). Sweep rate : 100mV/s.  
a : Visible light irradiation(10 min), b : UV light irradiation(1min).



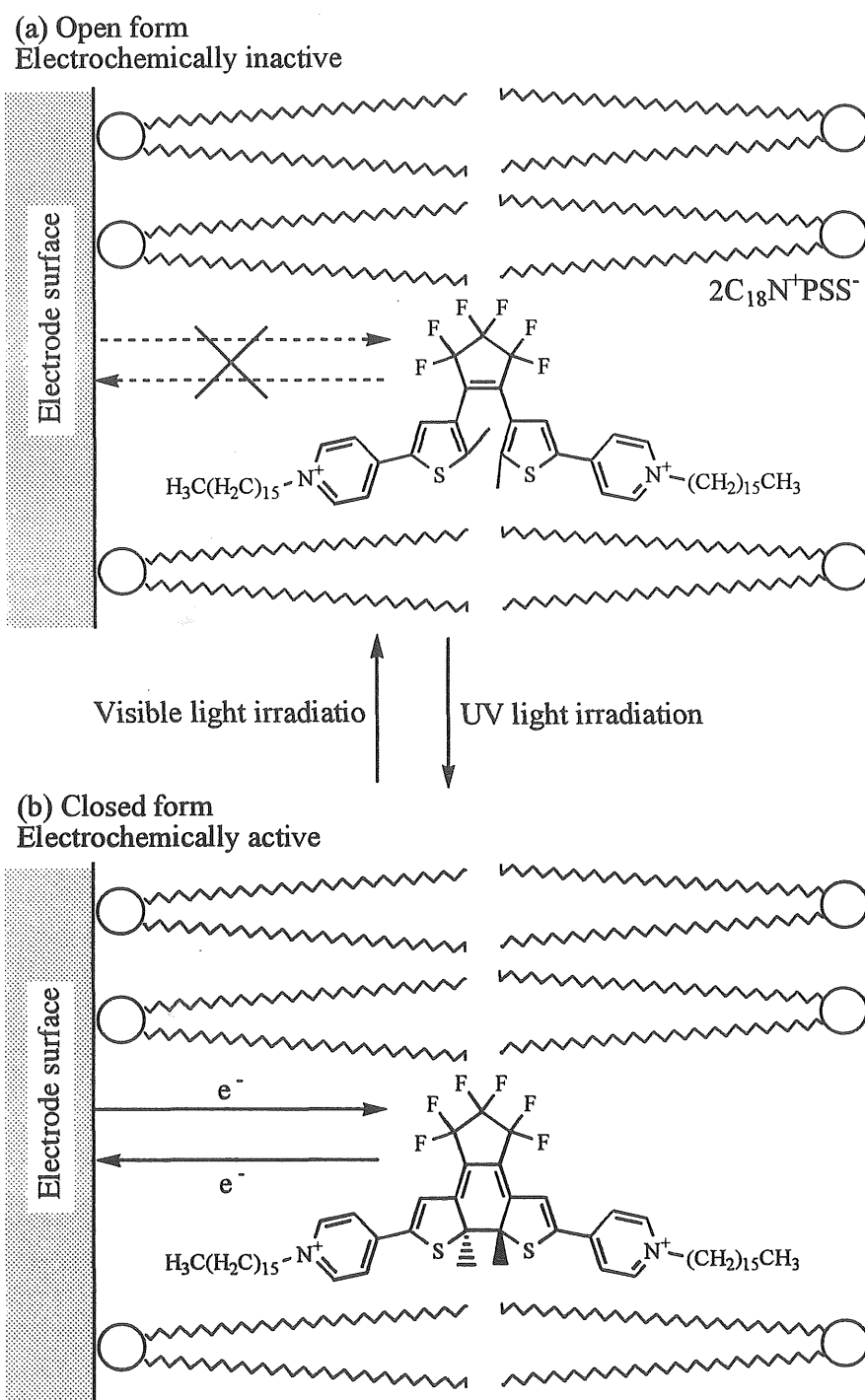


Figure 4-14. Photo switching for BPG electrode modified with a lipid film of DAE-4 /  $2C_{18}N^+PSS^-$

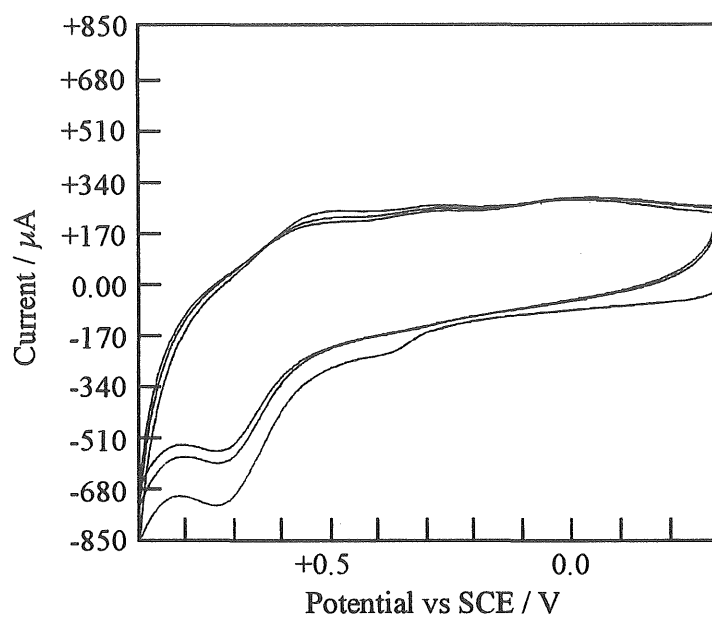


Figure 4-15. Cyclic Voltammograms for BPG electrodes modified with a lipid film of DAE-3 /  $2\text{C}_{18}\text{N}^+\text{PSS}^-$  (molar ratio, DAE-3 /  $2\text{C}_{18}\text{N}^+\text{PSS}^- = 1/20$ ) in aqueous solution  $1 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $\text{NaClO}_4$ , pH2,  $55^\circ\text{C}$ ). Sweep rate :  $50 \text{ V/s}$ . UV light irradiation(15min).

されなかった。ジリールエテンの還元体（もしくは還元反応の際に生成する反応中間ラジカル体）種の安定性がこの原因として推定できる。

還元体の酸化体への応答を調べるため、ジアリールエテン（DAE-3）/ $2C_{18}N^+PSS$ 修飾電極を用いて速い掃引速度で測定を行い還元応答の検出を試みた（図4-15）。+0.5V付近にジアリールエテン（DAE-3）の還元らしい応答がわずかに観測されたが強度が小さかった。ネガティブ方向への高速掃引を行った時にはこの還元ピークも全く得られなかった。

ジアリールエテン（DAE-3）を用いた薄層電気化学測定OTTL測定も行ったが、電気化学測定の時と同様にジアリールエテン（DAE-3）は還元状態で非常に不安定で短時間ですでに失活している可能性が示された。

ジアリールエテン（DAE-4）/ $2C_{18}N^+PSS$ 修飾電極では、図4-13よりわかるように酸化応答、還元応答の両応答が観測された。しかしながら、掃引を繰り返すとピーク電流値の減少が観測された。（4-3-7節参照）。先程と同様にジアリールエテン（DAE-4）の反応中間体の失活が原因だと推定できる。同様の電極で高速掃引を行い、還元体の存在時間を少なくして電極の繰り返し耐久性を調べたが、電流値の減少は押さえることはできなかった。

#### 4-3-5. ジアリールエテン分子/ $2C_{18}N^+PSS$ フィルム修飾電極の電気化学応答の温度制御

4-3-3節でジアリールエテン（DAE-2）/ $2C_{18}N^+PSS$ またはジアリールエテン（DAE-4）/ $2C_{18}N^+PSS$ フィルム修飾電極の電気化学活性が脂質の相転移温度で制御できる可能性が示唆された。そこで、ジアリールエテン/ $2C_{18}N^+PSS$ 修飾電極の電気化学応答の温度依存性を検討した。

図4-16と図4-18にジアリールエテン（DAE-2）/ $2C_{18}N^+PSS$ 修飾電極とジアリールエテン（DAE-4）/ $2C_{18}N^+PSS$ 修飾電極を用いた場合のCVの温度依存性をそれぞれ示した。図4-17と図4-19にその時のピーク電流値を温度に

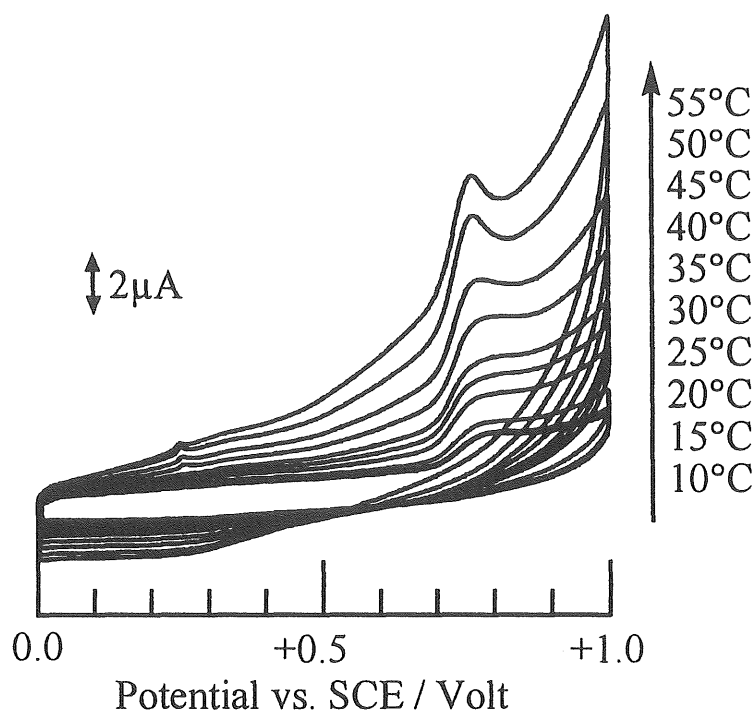


Figure 4-16. Temperature dependent cyclic voltammograms of a BPG electrode modified with a lipid film of DAE-2 /  $2C_{18}N^+PSS^-$  (1 / 20) in water ( $NaClO_4 = 0.2 \text{ mol dm}^{-3}$ , pH 2).

Potential : hold at 0 Volt, UV irradiation : 15min. Scan rate:  $100 \text{ mVs}^{-1}$

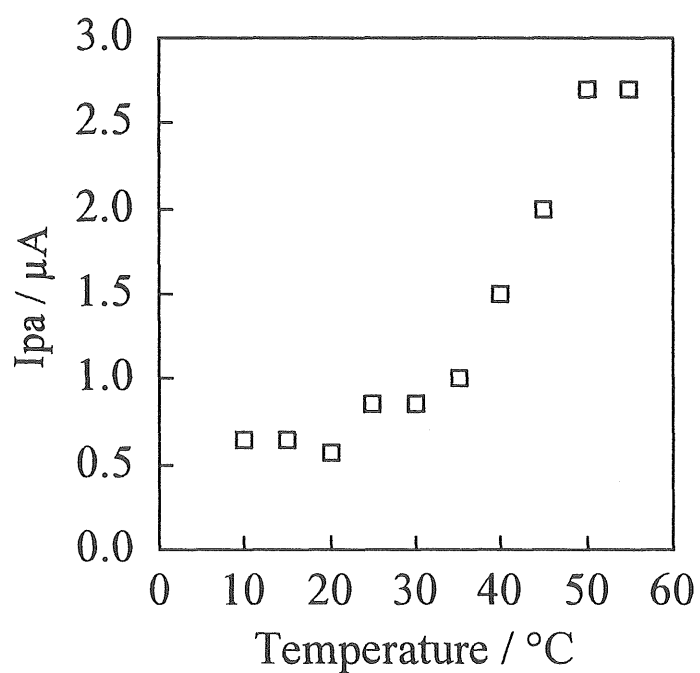


Figure 4-17.  $i_{pa}$  vs temperature for a BPG electrode modified with a cast film of DAE-2 /  $2C_{18}N^+PSS^-$  (1 / 20) in water ( $NaClO_4 = 0.2 \text{ mol dm}^{-3}$ , pH 2).

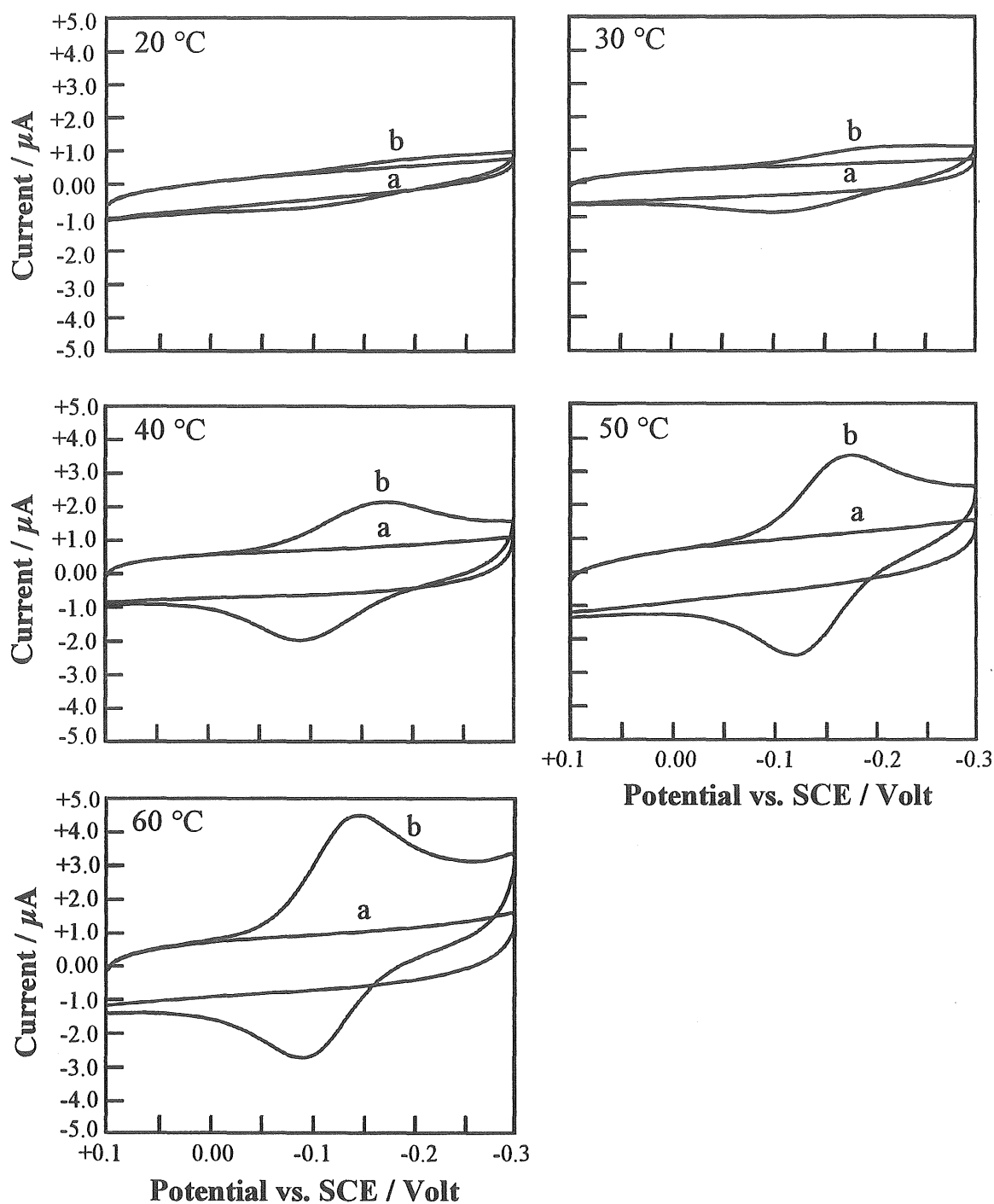


Figure 4-18. Cyclic Voltammograms for BPG electrodes modified with a lipid film of DAE-4 / 2C<sub>18</sub>N<sup>+</sup>PSS<sup>-</sup> (molar ratio, DAE-4 / 2C<sub>18</sub>N<sup>+</sup>PSS<sup>-</sup> = 1/20) in aqueous solution (0.1 mol dm<sup>-3</sup>, KCl). Sweep rate : 100mV/s.  
a : Visible light irradiation(10 min), b : UV light irradiation(1min).

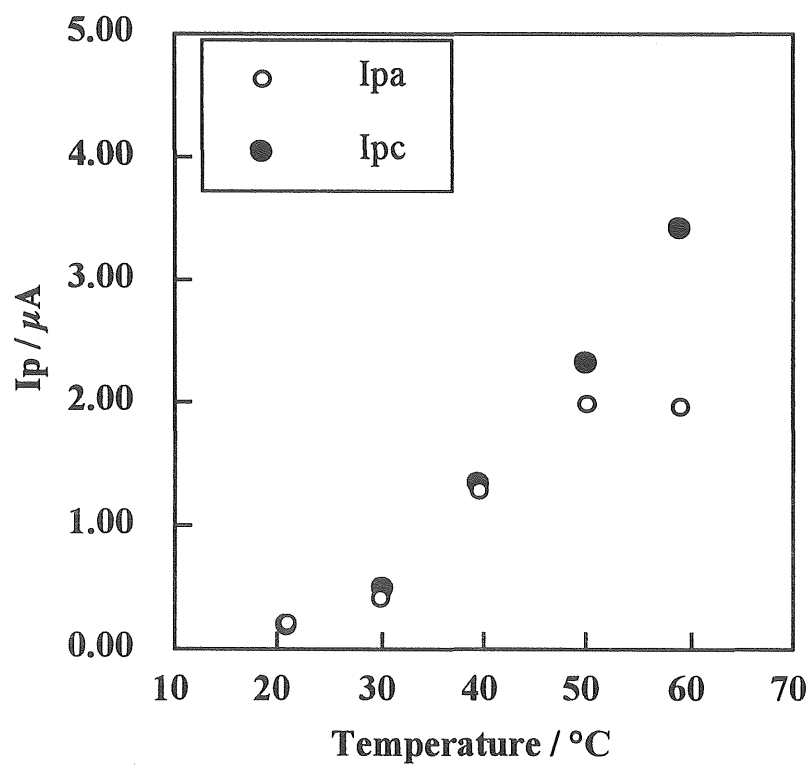


Figure 4-19.  $I_p$  vs temperature plots for BPG electrodes modified with a lipid film of DAE-4 /  $2\text{C}_{18}\text{N}^+\text{PSS}^-$  (molar ratio,  $\text{DAE-4} / 2\text{C}_{18}\text{N}^+\text{PSS}^- = 1 / 20$ )

対してプロットした。ジアリールエテン (DAE-2) では前節での結果と同様に酸化ピークのみが観測され、ジアリールエテン (DAE-4) では酸化還元ピーク両方が観測された。図4-17では4-3-3節で求めたフィルムの相転移温度とほぼ一致した温度での酸化ピーク電流値の増加が観測された。図4-19では測定された混合フィルムの相転移温度より低い温度 (30℃付近) にブレイクポイントを持つピーク電流値の増加が観測された。この低い温度からの電流値の増加はジアリールエテンの構造の違いによるものだと考えた。ジアリールエテン (DAE-4) は長鎖を構造上有しているため、ジアリールエテン (DAE-2) と比較して脂質との親和性が良く、脂質のアルキル鎖のゆらぎの影響を大きく受けたためではないかと推測した。

#### 4-3-6. ジアリールエテン/ $2C_{18}N^+PSS$ キャストフィルムの紫外-可視吸収スペクトルの温度依存性

図4-20に相転移温度以下と相転移温度以上でのジアリールエテン (DAE-4) / $2C_{18}N^+PSS$ キャストフィルムの紫外-可視吸収スペクトルの照射光依存性を示した。図4-20より、キャストフィルムの相転移温度 (44.7℃) 以下 (20℃) 及び相転移温度以上 (60℃) どちらにおいても紫外光照射下で閉環体由来する630nmの極大吸収が観測された。このことは、脂質膜フィルム中でジアリールエテン (DAE-4) の開環体から閉環体への異性化が進行していることを示している。また、吸光度の大きさより判断して、20℃と60℃においてほぼ同じ量のジアリールエテン (DAE-4) が閉環体へと異性化している。フィルム中に電気化学活性なジアリールエテンが存在しているにもかかわらず、電気化学活性が温度により制御可能であるのは増山ら<sup>20) 21)</sup> のフラビン誘導体と $2C_{18}N^+PSS$ フィルム修飾電極を用いた場合と同様にジアリールエテン (DAE-4)、酸化還元に伴うカウンターイオン、電解質などの脂質膜内の移動が低い温度では膜がリジッドなため制御されるが、高い温度領域では膜の流動性の増

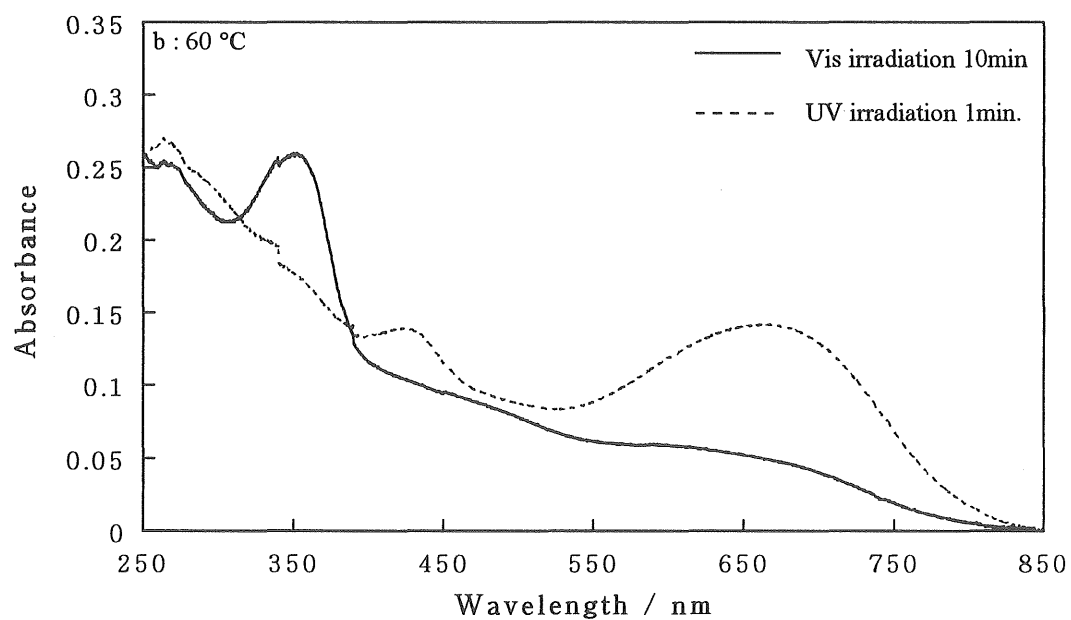
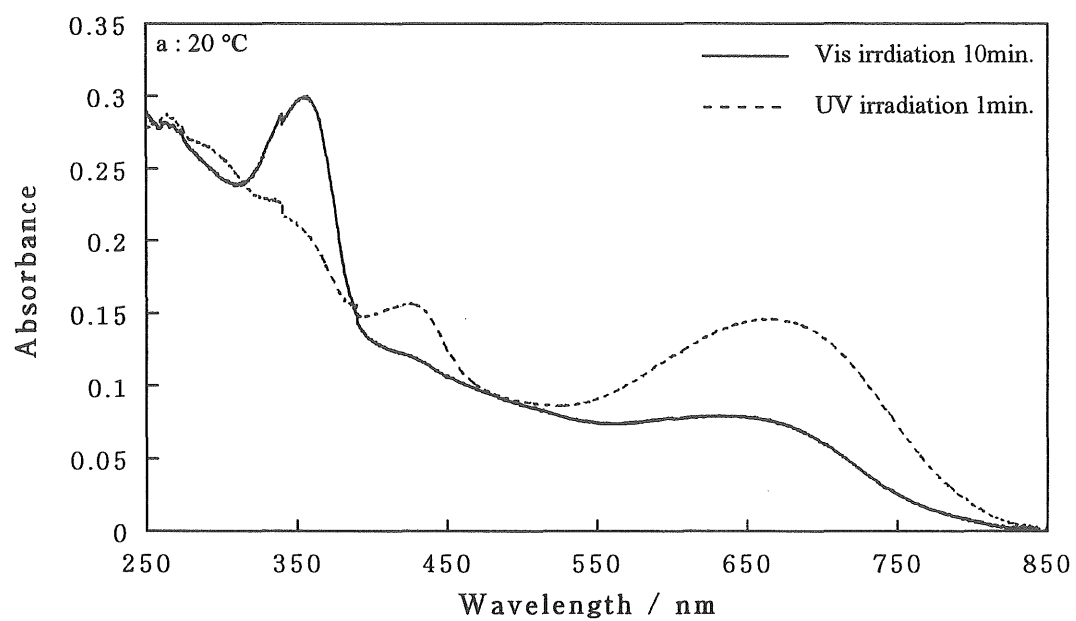


Figure 4-19. UV-vis spectra of a lipid film of DAE -  $4/2C_{18}N^{+}PSS^{-}$  (molar ratio: DAE -  $4/2C_{18}N^{+}PSS^{-}$  = 1/20).



加に伴い膜内の移動が容易になるためであると考えた。

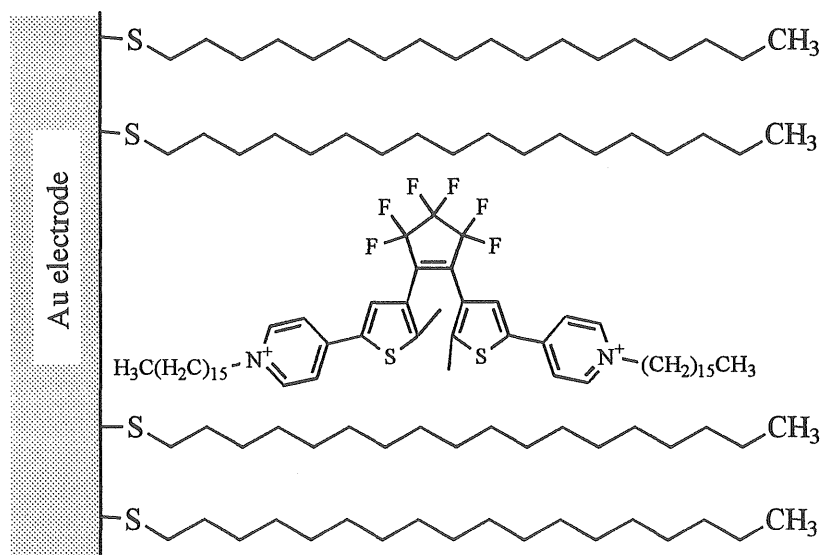
#### 4-3-7. ジアリールエテン／OM修飾金電極の電気化学応答の光スイッチング

3章においてチオール修飾電極に疎水性相互作用により、電気化学活性な分子を固定化した修飾電極系での電子の一方的な整流作用（我々はベクトル電子移動と名づけた）についての検討を行った<sup>22)</sup>。本節では電極系でのベクトル電子移動の光スイッチングについて検討した。

図4-21にジアリールエテン（DAE-4）とOM膜で修飾した金電極の模式図を示した。また、作製した電極での電解質水溶液中でのCVを示した（図4-22）。可視光照射時には観測されないが、紫外光照射時にのみジアリールエテン（DAE-4）由来の1対の酸化還元応答が観測された。しかしながら、観測された電気化学応答は図4-23からもわかるように、ジアリールエテン分子／ $2\text{C}_{18}\text{N}^+\text{PSS}$ フィルム修飾電極の結果と同様に、電位掃引を繰り返すに従い減少していくことがわかった。原因として、スキーム5に示したようなジアリールエテン（DAE-4）の還元過程で生成するセミキノンラジカル体またはビラジカル体が水溶液中で失活している可能性を推論している。薄層分光電気化学的手法を用いてラジカル体の検出を試みた結果、ジアリールエテン化合物が印加電圧下で分解している可能性が示唆されたが、分解物、分解メカニズムの詳細についての情報は不明であった。

#### 4-3-8. ジアリールエテン／OM修飾金電極上でのベクトル電子移動の光スイッチング

図4-24はジアリールエテン（DAE-4）／OM修飾金電極を用いて、 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ イオンを含む水溶液中でのCVの結果を示している。可視光照射時には、図4-22のaと同様にジアリールエテン（DAE-4）由来の電気化学応答は観



— 122 —

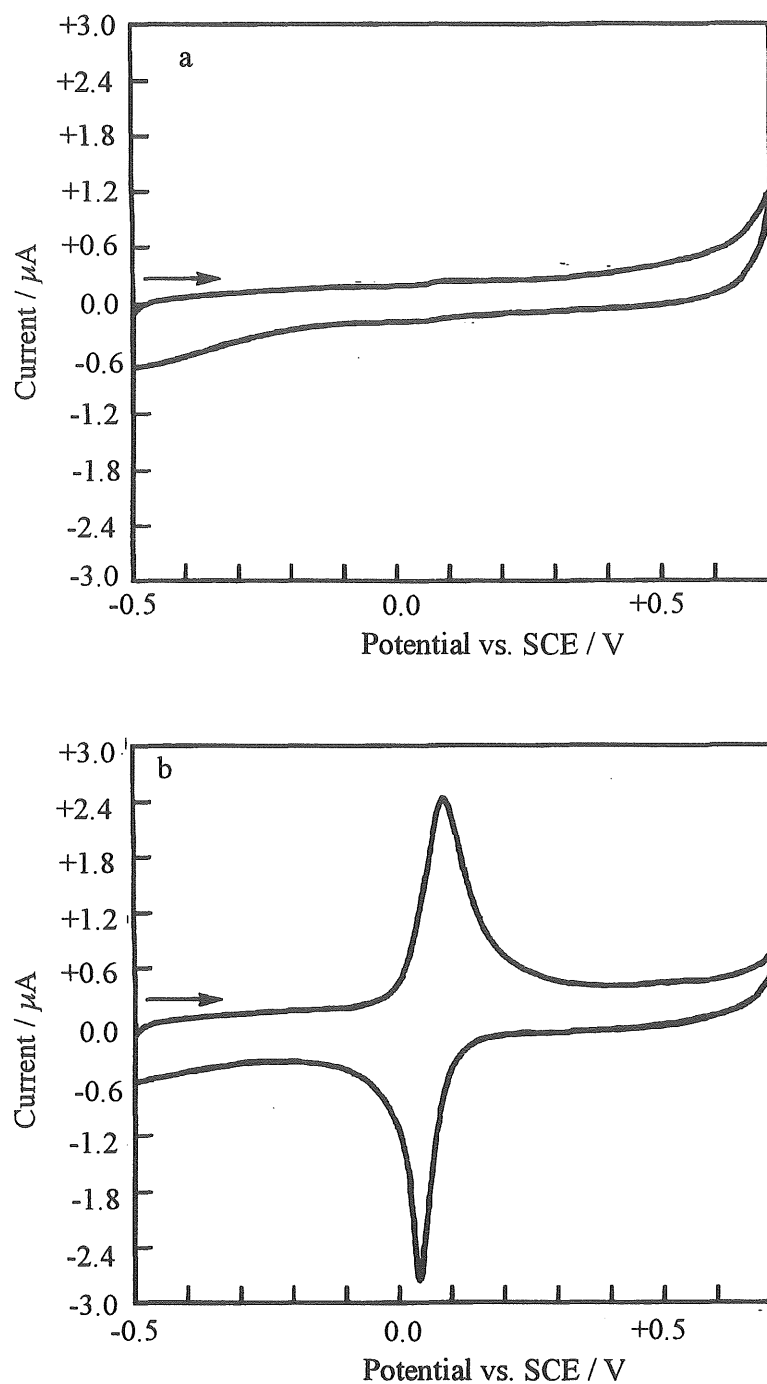


Figure 4-22. Cyclic voltammograms for a Au electrode modified with a monolayer film of OM and DAE-4 in an aqueous solution ( $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$ , KCl) Temperature:  $25^\circ\text{C}$ . Sweep rate:  $100 \text{ mV/s}$   
 (a) Visible light irradiation: 10 min. (b) UV light irradiation: 1 min.

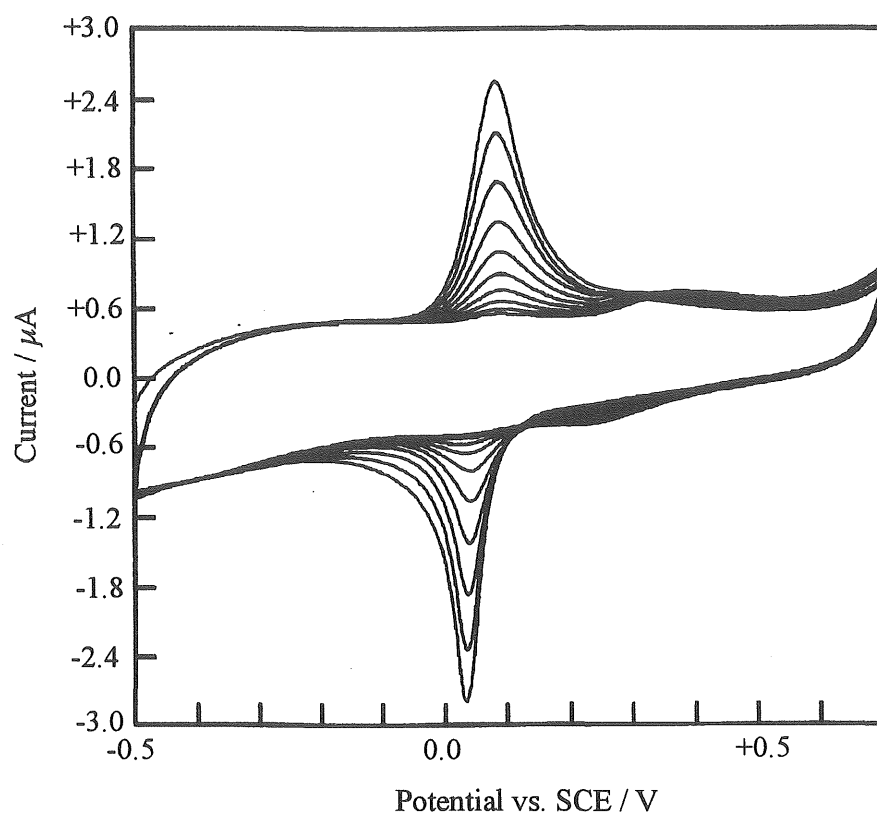
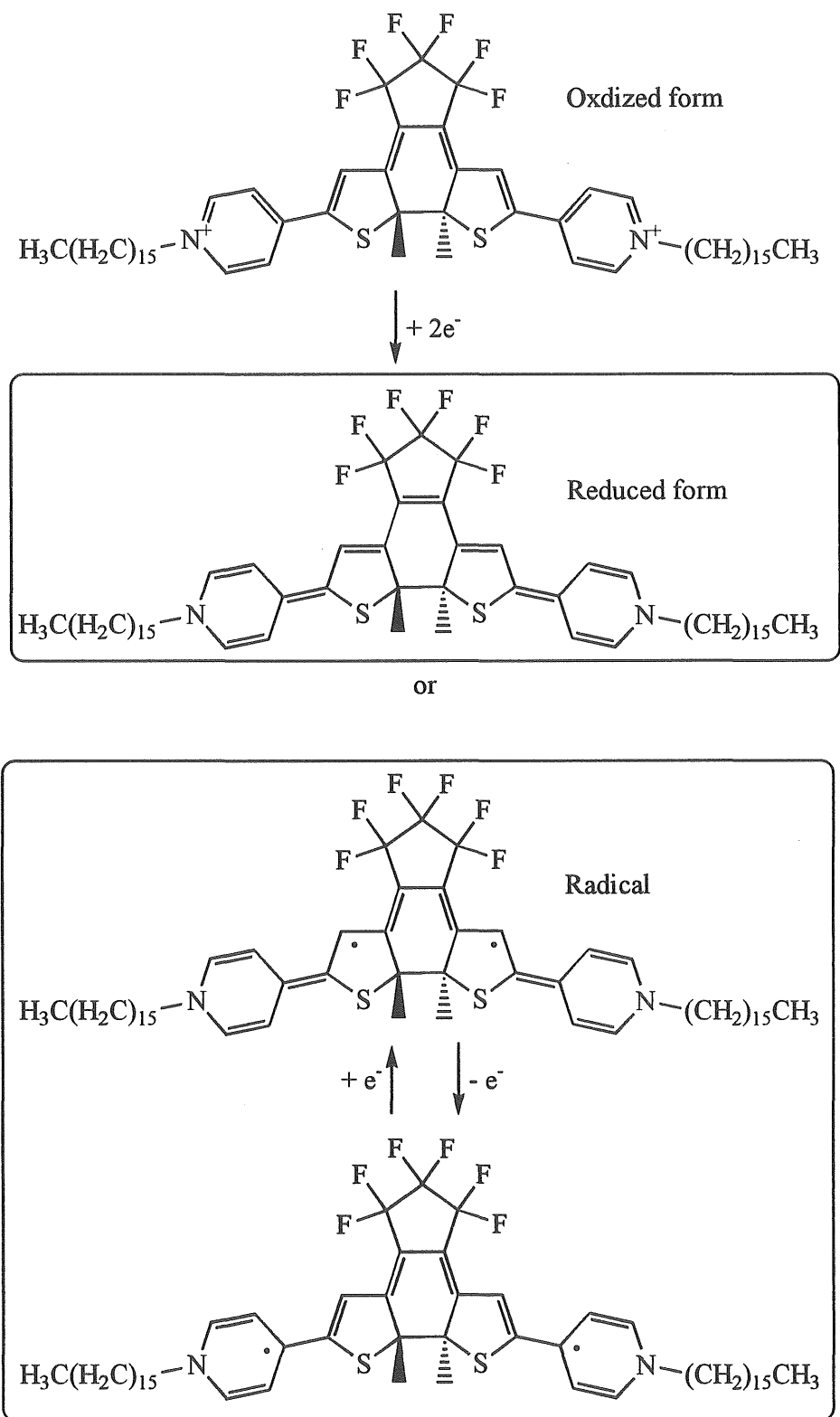


Figure 4-23. Cyclic voltammograms for a Au electrode modified with a monolayer film of OM and DAE-4 in an aqueous solution ( $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$ , KCl)

Temperature:  $25^{\circ}\text{C}$ . Sweep rate:  $100 \text{ mV/s}$

UV light irradiation: 1 min.

Scheme 5



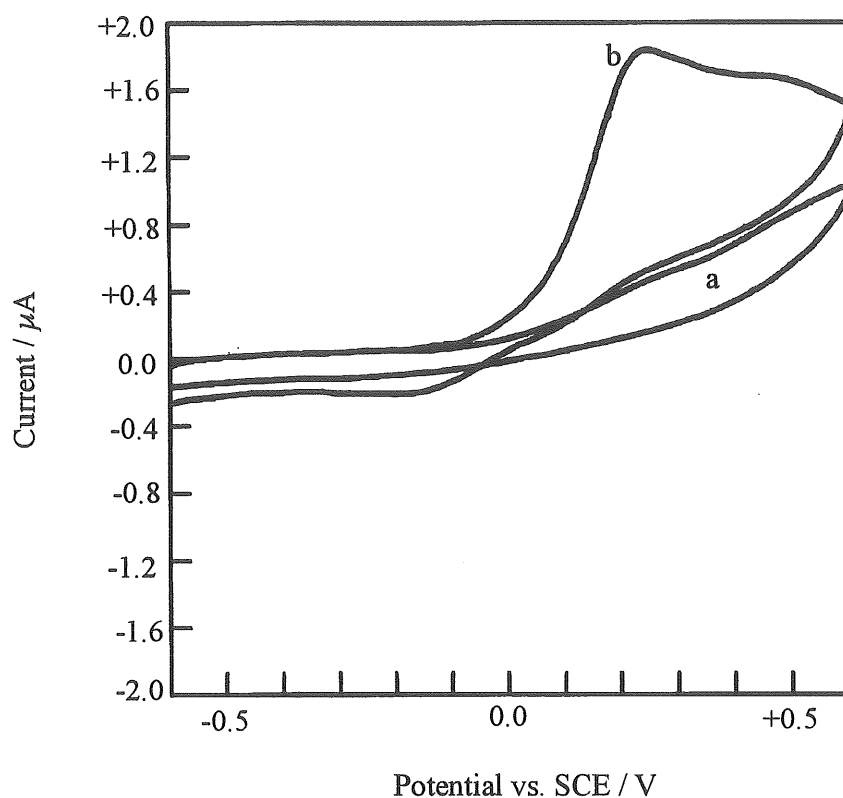


Figure 4-24. Cyclic voltammograms for a Au electrode modified with a monolayer film of OM and DAE-4 in an aqueous solution  
 ( $[\text{KCl}] = 0.1 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $[\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]] = 0.2 \text{ mmol dm}^{-3}$ )  
 Temperature:  $25^\circ\text{C}$ . Sweep rate:  $100\text{mV/s}$   
 (a) Visible light irradiation: 20 min, (b) UV light irradiation: 1 min.

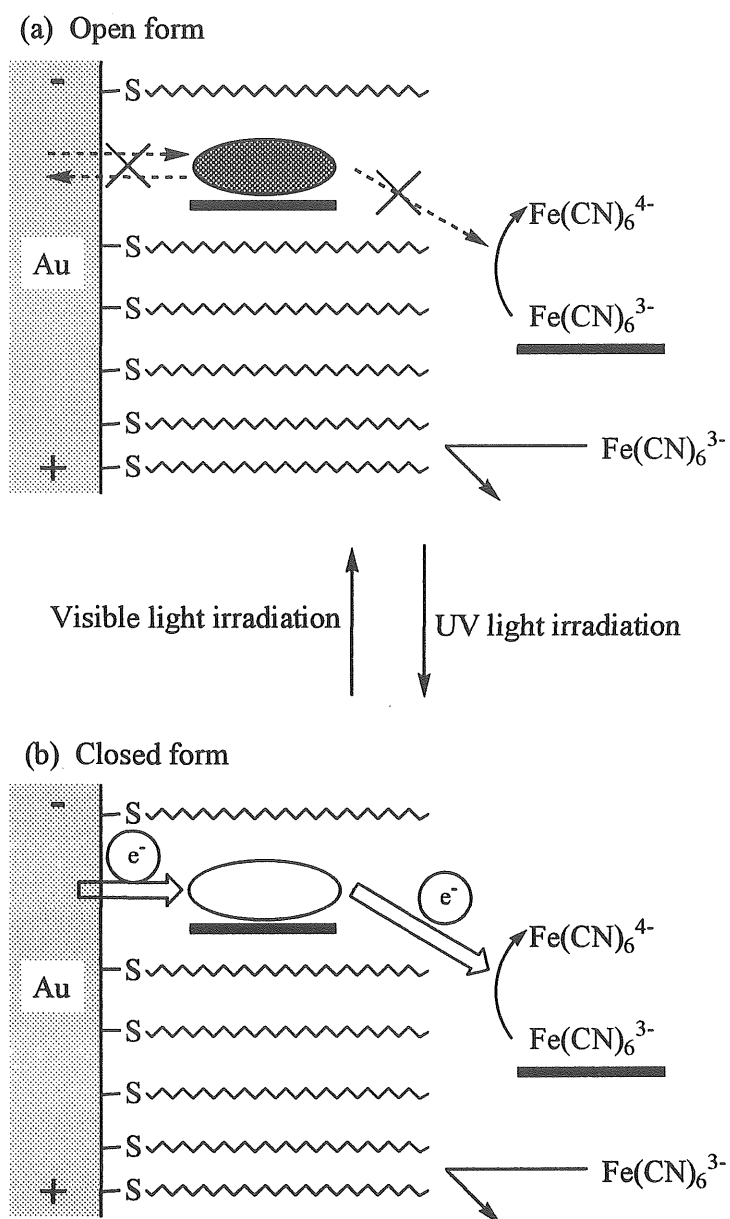


Figure 4-25. Photoswitch of a vectorial electron transfer reaction for a Au electrode modified with a monolayer film of OM and DAE-4 in an aqueous solution.

測されなかった。紫外光を照射すると図4-22のbとは異なり、還元応答のみが観測された。この応答は、可視光照射によりもとのボルタモグラムへ戻り、再び紫外光照射下ではカソーディックベクトル電子移動が観測された。

ベクトル電子移動に関するメカニズムを、図4-25に示した。可視光照射下ではジアリールエテン (DAE-4) は電気化学不活性なため、電極反応を示さず溶液中のイオンもチオール膜のバリエーにより電極との直接的な電子移動反応は起こらない。紫外光を照射すると、ジアリールエテンが電気化学的に活性になり、電極より還元されるジアリールエテン (DAE-4) の還元体は $K_3[Fe(CN)_6]$ イオンへ電子を渡す。逆に $K_3[Fe(CN)_6]$ イオンからジアリールエテン (DAE-4) への電子移動は起こらずその結果ベクトル電子移動が起こり、光制御が可能となったと考えた。また、ベクトル電子移動は光スイッチングに対する電流値の減少が少なく、繰り返して観測された。ジアリールエテン (DAE-4) の還元体の存在時間が短いためではないかと推測している。

#### 4-4. まとめ

本章では光応答性修飾電極を作製するために、電気化学活性分子としてジアリールエテン分子（目的のために新たに設計・合成した分子を含む）を用いた。ジアリールエテンはこれまで光メモリ素子の分野で広く用いられてきた分子である。脂質との混合フィルム、SAM上へのキャスト電極いずれの電極においても、修飾電極の電気化学活性を照射光の波長により制御できることが示された。

脂質との混合フィルム修飾電極では、外的刺激として光のみでなく熱による電気化学化のコントロールも達成された。この電流制御はフィルム素材に用いた人工二分子膜脂質の相転移挙動を利用したものである。以上のような修飾電極系の電流制御は雑賀ら<sup>23, 24)</sup>により提唱されているような、フォトクロミックメモリ素子を素材としたデバイスのマルチモード化に対し、ジアリールエテ



ン分子修飾電極が応用できる可能性を示したものであり今後の展開が期待される。

ジアリールエテン/OM修飾電極上で、ジアリールエテンを介したベクトル電子移動が達成された。ベクトル電子移動は照射光の波長をかえることで、「ON-OFF」することができた。電極機能としてのベクトル電子移動が照射光により制御できたことは大変興味深く、応用可能な光スイッチングデバイスのモデル系が構築できたものと考えられる。また、このような電極は将来、人工の光感受性モデル（網膜の人工モデルなど）として利用できることが期待される。

#### 4-5. 参考文献

- 1)Y. Hirshberg, *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 2304(1956).
- 2)入江正浩, "有機フォトニクス", 第一版, アグネ承風社, 日本, 1995.  
p.110.
- 3)S. L. Gilat, S. H. Kawai, J-M. Lean, *J. Am. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1993, 1439.
- 4)S. H. Kawai, S. L. Gilat, J-M. Lean, *J. Am. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1994, 1011.
- 5)I. Willner, A. Doron, E. Katz, S. Levi, *Langmuir*, 12, 946(1996).
- 6)E. Katz, M. Lion-Dagan, I. Willner, *J. Electroanal. Chem.*, 25, 382(1995).
- 7)R. Lantz, A.-B. Hornfeidt, *Chemica Scripta.*, 2, 9 (1972).
- 8)S.-O. Lawesson, *Arkiv Kemi.*, 11, 387 (1957).
- 9)E. Schulz, K. Fahmi, M. Lemaire, *Acros Organics Acta.*, 1, 10 (1995).
- 10)S. Gronowitz, K. Lawitz, *Chemica Scripta.*, 23, 5 (1984).
- 11)S. Dixon, *J. Org. Chem.*, 21, 400 (1956).
- 12)T. Saika, M. Irie, T. Shimidzu, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1994, 2123.
- 13)M. Irie, *Org. Synth.* to be submitted.

- 14)入江正浩、私信
- 15)J. F. W. McOmie, D. E. West, *Org. Synth.*, V, 412 (1973).
- 16)M. Irie, K. Sakemura, M. Okinaka, K. Uchida, *J. Org. Chem.*, 60, 8305 (1995).
- 17)S. L. Gilat, S. H. Kawai, J.-M. Lehn, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 5, 275 (1995).
- 18)田口俊之, 修士論文, 長崎大学, 長崎, 日本, (1993) .
- 19)T. Kunitake, A. Tsuge, N. Nakashima, *Chem. Lett.*, 1984, 1783.
- 20)N. Nakashima, K. Masuyama, M. Mochida, M. Kunitake, O. Manabe, *J. Electroanal. Chem.*, 319, 355 (1991).
- 21)増山, 國武, 中嶋, *Polym. Preprints, Jpn.*, 41, 3623 (1992).
- 22)M. Kunitake, K. Akiyoshi, K. Kawatana, N. Nakashima, O. Manabe, *J. Electroanal. Chem.*, 292, 277 (1990).
- 23)T. Iyoda, T. Saika, K. Honda, T. Shimidzu, *Tetrahedron Lett.*, 30, 5429 (1989).
- 24)T. Saika, T. Iyoda, K. Honda, T. Shimidzu, *J. Chem. Soc., Perkin Trans, 2*, 1181 (1993).

## 5章 結論

### 5-1. 総括

単分子膜、二分子膜を素材とした電極表面の高次機能化（機能性修飾電極の設計・開発）を行うためには、電極上に形成された有機分子層の性質を理解することが必要である。そのためには電極上の有機分子層の性質を評価する手法の開発が必要不可欠である。電極上に形成されたチオール単分子膜（SAM）が作り出すミクロな疎水性環境に関する知見を得るために、pH依存型のレドックスプローブを固定化したSAM修飾電極を用いた。電気化学的手法である、サイクリックボルタンメトリー（CV）法により、バルクのpH変化測定および掃引速度変化測定を組み合わせることにより、これまでにない新しい方向からSAMのミクロ環境の評価を行った。測定の結果より得られた結果に対して様々な角度より検討を行い、SAMの作り出すミクロ環境・SAMの特性に対する詳細な議論（膜の疎水性、水素イオン濃度など）を行った。また、SAMのミクロ環境に対して得られた知見をもとにして、刺激応答性機能電極の設計・開発に関する基礎的な知見を得るために、SAM修飾電極を用いた研究を行い電極応答方向が刺激スイッチング可能な電極の構築と、メカニズムの解明を行った。

外的刺激として光を利用した、光応答性分子修飾電極の設計・機能化に関して、新たな方向からのアプローチを行った。SAM修飾電極または人工二分子膜形成脂質フィルムとジアリールエテン分子を組み合わせることで、光応答能を持つ機能性の電極系（光メモリ機能の電気化学応答への変換、メモリ機能のマルチモード化など）の構築ができると考え電極の設計・機能化に対する検討を行った。以下に本論文での研究により得られた結果をまとめる。

第2章では末端に各種官能基を持つチオール分子で電極修飾を行い、電極上のSAM中にレドックスプローブを取り込んだ修飾電極を用いて検討を行った。

電気化学的手法としてサイクリックボルタンメトリー法（CV法）を用いてバルクのpH変化、および掃引速度変化測定の両面からの検討を行った。測定時のレドックスプローブの酸化還元挙動より間接的にSAMの特性について評価を行った。それぞれの測定により得られた結果をあわせて議論することで、これまでにない方向からSAMに対する評価を行うことができた。自己集合単分子膜（SAM）を素材とした修飾電極を単分子膜デバイスへ応用するために、電極上でのSAMの作るミクロな環境（疎水性環境、水素イオン濃度環境など）を充分理解することは、SAM修飾電極の設計・機能開発を行う上で極めて重要な課題である。

本章では、4,4'-Biphenyldiol（BP）よりも疎水性の高い3,5,3',5'-Tetramethyl-4,4'-dihydroxybiphenyl（TMB）分子を設計・合成しレドックスプローブに用いた。TMB分子をSAM中に取り込んだTMB固定単分子膜修飾電極を作製した。TMB固定単分子膜修飾電極は、電極の安定性がBPを用いた場合よりも非常に高く、比較的測定時間を要する測定に用いることができるメリットを持っていた。作製した電極を用いてバルクのpH変化測定、比較的時間が必要な掃引速度変化測定の両面からSAMが作るミクロな疎水性環境に対する考察を行うことができた。このような検討はSAMの評価方法として新しい方法である。

Dodecanethiol（DT）、11-Mercapto-1-undecanol（MU）修飾電極では、実測されたTMBの式量電位と計算より求められた理論直線との良い一致が見られた。この結果は、TMBの存在するSAM中の見かけのpHとバルク溶液pHが、この2つの膜では同じであることを示しており、SAMはレドックスプローブの担持体として作用していることが示された。一方、SAMの末端にプロトン供給が可能な11-Mercapto-1-undecanoic Acid（MUA）、Bis(11-Mercaptoundecanyl) phosphilic Acid（BMUP）修飾電極を用いた測定では、中性領域でのTMBの実測された式量電位が理論直線からポジティブな電位へとずれて観測された。

SAM中の水素イオン濃度環境がバルクとは明らかに異なり、バルクよりも高い水素イオン濃度に保たれていることがわかった。式量電位のずれからの考察より、SAM中の高い水素イオン濃度環境が作られるメカニズムとして末端官能基（カルボキシル基、リン酸基）による「界面バッファ効果」を提唱した。このメカニズムおよび、バッファ効果は掃引速度変化測定による結果とのよい一致を示し、明確にSAM中ではバルクとは異なった特殊な環境が作り出されていることが明らかになった。

広域バッファを加えた電解質水溶液中での測定を行うと、MUA修飾電極ではTMBの式量電位の理論直線からのずれを打ち消すことができたが、BMUP修飾電極ではずれを消すことができなかった。SAMが作る疎水場の強さ（言い換えるとアルキル鎖の部分の密度）や、末端官能基が電極表面で形成している水素結合の違いに由来していると考えた。MUAのずれが消失したことより、末端官能基がTMBへのプロトン供給源（または受容源）として作用していることも示された。

$\Delta E$ 対pHプロットよりDT修飾電極とMU修飾電極は中性領域で大きな $\Delta E$ 値を示した。中性領域でTMBの電極反応速度が遅くなること、TMBの電極反応が化学反応（プロトン付加、脱離反応）に支配されていることが明らかになった。TMB保持膜としての機能しか持たないと考えられていたこれらSAMであっても、TMBの電極反応速度に影響を及ぼすことがわかった。 $\Delta E$ 値はBMUPが比較したSAM中で最も大きくSAMの作る電極上の疎水場の強さがMUA<DT、MU<BMUPの順列を持っていると見積もることができた。この疎水場の強弱は電極上でのSAMのアルキル鎖の密度に由来するのではないかと予測した。。

掃引速度変化の結果得られたCVをもとに、 $E_p$  vs  $\log V$ をプロットした。DT修飾電極では、全てのpH領域で溶液中のTMBの電位と実測したTMBの式量電位が一致した。MUAとBMUP修飾電極では、実測したTMBの式量電位が中性領域でのみ、溶液中での値よりもポジティブな電位へずれて観測された。この結

果はpH変化測定で得られた結果と矛盾ない結果であった。TMBの式量電位のポジティブ方向へのずれは遅い掃引速度領域でもはっきりと観測され、SAM中の見かけのpH（水素イオン濃度環境）とバルク溶液中でのpHが明確に異なっていることがpH変化測定からだけでなく別の方向からのアプローチからも明らかになった。プロットより、不均一速度定数を求めると、 $MUA < DT (MU) < BMUP$ の順にTMBの電極反応速度が遅いことがわかった。この結果は $\Delta E$ 値での検討から見積もった、電極上に形成されたSAMの疎水性の強さで説明できた。また、それぞれのSAMでは中性領域でTMBの電極反応速度が遅いことも明らかになり、TMBの反応が化学反応律速であることがこの結果からも証明された。これらの知見は、これまでに詳細にされていなかったSAMの作り出す電極上のマイクロ環境に対して、非常に有用な知見（特に疎水性、水素イオン濃度）を与えたものであると考えた。また、このようなレドックスプローブを用いた評価方法が、SAM環境の評価に有効な手段であることも証明された。

第3章ではDodecanethiol (DT) 膜修飾電極を素材とした、電極上でのベクトル電子移動方向のpHによる方向スイッチングに関する検討を行った。チオール単分子膜を素材とした電極の機能化に関する研究は、電気化学の分野でも盛んに行われている。修飾電極の機能を外部刺激（温度、光、pHなど）によりコントロールできれば、SAM修飾電極を用いた機能性材料への応用が飛躍的に向上すると考えられる。

本章の結果をまとめると、SAM形成分子としてDTを用い、希薄溶液から短時間（ただし電極の再現性は持っていた）で修飾したDT修飾電極は、バルク中の有機分子である4,4'-Biphenyldiol (BP) の透過能を有し、錯体である $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ イオンの電極反応をブロックした。DTは分子選択能を持っていた。ここで設計した電極を用いると電極表面とバルク中に存在する $K_3[Fe(CN)_6]$ または $K_4[Fe(CN)_6]$ 間で、BPを単分子膜透過性のメディエーター分子として用

いたベクトル電子移動（一方通行に制御された電子の流れ）が達成された。pH依存型のBPを用いて、ベクトル電子移動反応の方向を、バルクのpHを変化するだけでスイッチングすることができた。pHスイッチングベクトル電子移動方向の制御に成功した。今後、以上のような成功例を踏まえた電極系で、整流作用を持つ電子移動反応の制御を基礎においた、機能性のSAM修飾分子デバイスを構築し新たな応用が広がることが期待できる。

第4章では、新規な機能性電極の開発としてチオール単分子膜（SAM）または人工二分子膜形成脂質を素材とし、ジアリールエテン分子を用いて修飾電極を作製した。作製した電極の電気化学応答の光スイッチング、電極機能の光スイッチング、電気化学応答の温度制御などの検討を行った。ジアリールエテン分子はこれまで、光メモリ素子として開発されてきた。この分子に電気化学活性な部位を導入することで、電気化学応答を光によりスイッチングすることが可能である。

本章では光応答性修飾電極を作製するために、人工二分子膜形成脂質とチオール単分子膜を素材として用いた。電気化学活性分子としてジアリールエテン分子（目的のために新たに設計・合成した分子を含む）を用いた。ジアリールエテンはこれまで光メモリ素子の分野で広く用いられてきた分子である。脂質との混合フィルム、SAM上へのキャスト電極いずれの電極においても、修飾電極の電気化学活性を照射光の波長により制御できることが示された。ジアリールエテン修飾電極系の構築の成功は、光応答性分子修飾デバイスとしての先駆けであると考えた。

人工二分子膜脂質との混合フィルム修飾電極では、外的刺激として光のみでなく熱による電気化学化成分のコントロールも達成された。この電流制御はフィルム素材に用いた人工二分子膜脂質の相転移挙動を利用したものである。以上のような修飾電極系の電流制御は雑賀らにより提唱されているような、フォト

クロミックメモリ素子を素材としたデバイスのマルチモード化に対し、ジアリールエテン分子修飾電極が応用できる可能性を示したものであり今後の展開が期待される。

ジアリールエテン/ドデカンチオール (DT) 修飾電極上で、ジアリールエテンを介したベクトル電子移動が達成された。ベクトル電子移動は照射光の波長を変えることで、「On-Off」することができた。電極機能としてのベクトル電子移動が照射光により制御できたことは大変興味深く、応用可能な光スイッチングデバイスとして実用に近いモデル系が構築できたものと考えられる。また、このような電極は将来、人工光感受性モデル（網膜の人工モデル、光合成モデルなど）として利用できるであろうと期待される。

## 5-2. 今後の展望

本論文では、「有機超薄膜を素材とする電極表面の高次機能化」を目指し、自己集合単分子膜層 (SAM) の作り出すマイクロ環境の解明、電極機能を外部刺激（光、熱、pHなど）によって自在にスイッチングコントロールできる高次機能を有する電極表面の設計・構築に着目し議論を行ってきた。以上のような電極系を目的に応じて自由自在に設計し、電極機能の制御を可能にすることで、さらに高度な機能を持つ有機超薄膜修飾電極デバイスへの応用や実用化が期待できる。

自己集合単分子膜 (SAM) はその単分子膜層形成操作の簡便さ、形成された SAM の安定性、形成される SAM のすぐれた再現性などの多くのメリットのため、現在でも SAM を素材とした材料開発に関する研究は多くの研究者の興味の対称となっている。本論文では SAM を素材とした電極表面の設計・開発のための基礎的なデータを得ることを目的として、SAM の作るマイクロ環境に注目し検討を行った結果、SAM が作る電極上のマイクロな疎水的環境の特徴を明らかにできたものと考えた。本論文で得られた結果は、今後、SAM を素材とした電極表



面の高次機能化に対して、貴重な基礎的データとなるものであろう。

刺激応答性電極の構築に関する検討を行い、SAMの分子選択能を利用した機能発現のような有機超薄膜層の利用、表面修飾分子としてのジアリールエテンとSAM（または人工二分子膜フィルムである $2\text{C}_{18}\text{N}^+\text{PSS}^-$ ）のような機能性分子と有機超薄膜組み合わせにより、非常に高度な機能を持つ電極系の構築に対して大きなポテンシャルを持つことが示された。この試みは将来の新しい有機超薄膜デバイスに対して一つの新しい分野となり得るであろう。

本論文で検討を行ってきた有機超薄膜を素材とした分子機能電極は、刺激応答性修飾電極の構築にとどまらず、将来的には分子デバイス・バイオデバイス開発という応用研究の基礎をなすものであり、今後の発展が期待される。

本研究で得られた知見や成果が、今後、関連する分野に関わる多くの方々の参考になれば幸いである。

## 謝辞

本論文は、長崎大学工学部 中嶋直敏教授の御指導のもとに行った研究をまとめたものである。本研究をまとめるに至ったことは、指導教授である中嶋直敏教授の6年間にわたる励ましと懇切丁寧なる御指導の賜物であり、ここに心から感謝し厚くお礼申し上げます。

本研究に対しまして終始適切な御指導、御助言をいただきました相樂隆正助教授に深く感謝いたします。また、研究データを様々な角度から検討することの大切さを教えて頂きありがとうございました。

本研究を行うにあたり、実験の指針からデータ解析までの細部にわたり終始懇切丁寧な御助言、御助力をいただきました國武雅司博士（現 新技術事業団板谷固液界面プロジェクト研究員）、電気化学測定におきまして貴重な御助言をいただきました富永昌人博士（現 日本学術振興会特別研究員）、有機合成におきまして御助力をいただきました村上裕人助手に深く心より感謝いたします。本研究を博士論文としてここにまとめあげることができましたのも、公私にわたる諸先生方の的確な御指導があったからこそできたと思っております。諸先生方と御一緒に研究する機会を得ることができましたことは、私の今後の研究人生におきまして必ずプラスになることでしょう。ありがとうございました。

本論文の執筆にあたり、論文審査委員として有益な御指導、御助言をいただきました長崎大学工学部 青柳東彦教授、江頭誠教授、長崎大学水産学部 松林法寛教授に心より感謝いたします。

本研究での貴重な経験を、今後の私の研究におきまして最大限に生かすことが皆様方に対する感謝の気持ちであると考え、これからも研究にうちこんでいきます。

また、本研究成果は次の方々のおかげでもあります。

ジアリールエテンを用いた研究（第4章）に際し、非常に貴重なサンプルにもかかわらず快く御提供していただきました九州大学工学部 入江正浩教授、ジアリールエテン化合物の合成法を懇切丁寧に御指導していただきました内田謹吾助手に心より感謝いたします。

同じ研究室にあってDSC測定などの測定機器の取り扱いに対しまして懇切丁寧な御指導をいただきました平石智子技官、何かと身近なお世話をしていただきました坂井美香女史に心より感謝いたします。

本研究を行うにあたり、多大な御協力をいただきました川棚浩二先輩、苦楽を共にした中西尚志氏、中谷彰宏氏に心より感謝いたします。ありがとう。本研究につきまして有益な御指導・御助言をいただきました山口淑久博士、成清善孝博士をはじめ、分子システム学研究室の皆様方、種々研究上の御便宜を図っていただきました応用化学科教官および職員の皆様方に深く感謝いたします。

そして、時には私の良き理解者であり、時には夜遅くまで語り合った私の友人全てに感謝いたします。ありがとう。特に、園田竜三氏、荒川淳一郎氏には重ねて感謝いたします。

最後に、私の9年間を暖かく見守ってくださった両親にこの場をお借りして心から感謝いたします。研究で夜遅い帰宅時にも食事を作っていた母上、学費の面でご迷惑をおかけした父上ありがとうございました。

また、本研究成果は次の方々のおかげでもあります。

ジアリールエテンを用いた研究（第4章）に際し、非常に貴重なサンプルにもかかわらず快く御提供していただきました九州大学工学部 入江正浩教授、ジアリールエテン化合物の合成法を懇切丁寧に御指導していただきました内田謹吾助手に心より感謝いたします。

同じ研究室にあってDSC測定などの測定機器の取り扱いに対しまして懇切丁寧な御指導をいただきました平石智子技官、何かと身近なお世話をしていただきました坂井美香女史に心より感謝いたします。

本研究を行うにあたり、多大な御協力をいただきました川棚浩二先輩、苦楽を共にした中西尚志氏、中谷彰宏氏に心より感謝いたします。ありがとう。本研究につきまして有益な御指導・御助言をいただきました山口淑久博士、成清善孝博士をはじめ、分子システム学研究室の皆様方、種々研究上の御便宜を図っていただきました応用化学科教官および職員の皆様方に深く感謝いたします。

そして、時には私の良き理解者であり、時には夜遅くまで語り合った私の友人全てに感謝いたします。ありがとう。特に、園田竜三氏、荒川淳一郎氏には重ねて感謝いたします。

最後に、私の9年間を暖かく見守ってくださった両親にこの場をお借りして心から感謝いたします。研究で夜遅い帰宅時にも食事を作っていただいた母上、学費の面でご迷惑をおかけした父上ありがとうございます。